Versuche zur Darstellung einiger Metalloxide und -Halogenide aus nichtwässrigen Lösungsmitteln

DISSERTATION
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

dem Fachbereich Chemie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Martin Müller
aus Markkleeberg/Leipzig

1970

Versuche zur Darstellung einiger Metalloxide und -Halogenide aus nichtwässrigen Lösungsmitteln

DISSERTATION
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

dem Fachbereich Chemie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Martin Müller
aus Markkleeberg/Leipzig

1970

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung : 22. Juli 1970

Dekan : Professor Dr. W. Rüdorff

1. Berichterstatter : Professor Dr. W. Rüdorff

2. Berichterstatter : Privatdozent Dr. E. Stumpp

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. Walter R ü d o r f f,

danke ich für die Aufnahme in den Kreis seiner Mitarbeiter und für die vielseitige Förderung und Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit.

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

		Seite
1.	E I N L E I T U N G	5
2.	A L L G E M E I N E R T E I L	8
2.1.	Die Lösungen von Metallen in flüssigem Ammoniak	8
2.2.	Oxide und Peroxide	12
2.2.1.	Oxide - Versuche zur Darstellung von EuO und YbO	12
2.2.1.1.	Die niederen Oxide der Seltenen Erden . .	12
2.2.1.2.	Die Oxidationsmittel	14
2.2.1.3.	Die Umsetzungen	18
2.2.1.4.	Versuche zur Darstellung von EuO	19
2.2.1.4.1.	Darstellung	19
2.2.1.4.2.	Analyse	21
2.2.1.4.3.	Europiumoxidsulfid Eu_2O_2S	24
2.2.1.5.	Versuche zur Darstellung von YbO	26
2.2.1.5.1.	Darstellung	26
2.2.1.5.2.	Analyse	27
2.2.1.6.	Diskussion der Versuchsergebnisse	29
2.2.1.7.	Europiumhydrid und Ytterbiumhydrid . . .	33
2.2.1.8.	Europiumnitrid und Ytterbiumnitrid . . .	37
2.2.2.	Peroxide - Versuche zur Darstellung von EuO_2, YbO_2 und BeO_2	42
2.2.2.1.	Allgemeines über die Versuche zur Darstellung von EuO_2 und YbO_2	42
2.2.2.2.	Die Umsetzungen	43
2.2.2.3.	Die Analysen	43
2.2.2.3.1.	EuO_2	44
2.2.2.3.2.	YbO_2	46

Seite

2.2.2.4. Röntgenographische Untersuchung 47
2.2.2.5. Versuche zur Darstellung von BeO_2 48
2.2.2.5.1. Herstellung und Oxidation einer Lösung von Beryllium in flüssigem Ammoniak . . . 49
2.2.2.5.2. Analyse 5o

2.2.3. Zusammenfassung - Oxide und Peroxide . . 5o

2.3. Halogenide 52

2.3.1. Fluoride 52

2.3.1.1. Allgemeines über die Darstellung von Fluoriden durch Fällungsreaktionen . . . 52
2.3.1.2. Versuche zur Darstellung von CuF_2 und MgF_2 in flüssigem NH_3 54
2.3.1.2.1. Die Umsetzungen 55
2.3.1.2.2. CuF_2 56
2.3.1.2.3. MgF_2 58
2.3.1.3. Versuche zur Darstellung von ZnF_2, CdF_2, FeF_2, CoF_2 und NiF_2 in Acetonitril . . . 59
2.3.1.3.1. Die Umsetzungen 6o
2.3.1.3.2. Die Analysen 61
2.3.1.3.3. Röntgenographische Messungen 64
2.3.2. Jodide 66
2.3.2.1. Versuche zur Darstellung von Berylliumjodid 66
2.3.2.1.1. Die Analysen 66
2.3.2.2. Versuche zur Darstellung von Europiumtrijodid 69
2.3.2.2.1. Die Umsetzungen 7o
2.3.2.2.2. Die Analysen 71

2.3.3. Zusammenfassung - Fluoride, Jodide . . . 74

Seite

3. EXPERIMENTELLER TEIL. 76

3.1. Die Ausgangssubstanzen - Darstellung, Reinigung 76

3.1.1. Lösungsmittel 76
3.1.2. Metalle 76
3.1.3. Oxidationsmittel 77
3.1.4. Salze 77

3.2. Die Umsetzungen 78

3.3. Die Darstellung und die Analysen der Präparate 84

3.3.1. Versuche zur Darstellung von EuO und YbO 84
3.3.1.1. Die Analysen 84

3.3.2. Versuche zur Darstellung von EuO_2, YbO_2 und BeO_2 91
3.3.2.1. Die Analysen 91

3.3.3. Versuche zur Fällung von Fluoriden in flüssigem NH_3 94
3.3.3.1. Die Analysen 94

3.3.4. Versuche zur Fällung von Fluoriden in CH_3CN 95
3.3.4.1. Die Analysen 96

3.3.5. Versuche zur Darstellung von BeJ_2 . . . . 1oo
3.3.5.1. Die Analysen 1oo

3.3.6. Versuche zur Darstellung von EuJ_3 . . . . 1o3
3.3.6.1. Die Analysen 1o3

4. LITERATURVERZEICHNIS. 1o7

1. E I N L E I T U N G

Die Wahl eines Lösungsmittels als Reaktionsmedium ist in der präparativen Chemie von außerordentlicher Bedeutung. Während sich jedoch die organische Chemie auf eine Vielzahl von Lösungsmitteln stützen kann, ist die Auswahl in der anorganischen Chemie sehr viel geringer.

Da die meisten organischen Verbindungen - abgesehen von den hochmolekularen Stoffen und den Salzen - in Molekülgittern kristallisieren, muß das typisch "organische" Lösungsmittel nur die schwachen van der WAAL'schen Kräfte oder Dipol-Dipol-Wechselwirkungen überwinden. Entsprechendes gilt in der anorganischen Chemie für die in Molekülgittern kristallisierenden Verbindungen der Nichtmetalle. Die Mehrzahl der anorganischen Verbindungen sind jedoch Metallverbindungen, und soweit die Metalle in diesen in niedrigen Oxidationsstufen auftreten, kristallisieren sie in Ionengittern. Das typisch "anorganische" Lösungsmittel muß daher die starken Coulomb-Kräfte, die die Ionen in einem Koordinationsgitter zusammenhalten, überwinden. Dies ist nur möglich, wenn das Lösungsmittel polaren Charakter hat und befähigt ist, mit den Ionen, insbesondere mit den Kationen, Solvat-Komplexe zu bilden. Wasser erfüllt diese Bedingung in hohem Maße und ist daher das geeignetste und am meisten verwendete Lösungsmittel in der anorganischen Chemie.

Die Verwendung des Wassers als Lösungsmittel findet aber dort seine Grenzen, wo es über die Hydratation hinaus zu Folgereaktionen kommt, indem das Wasser als Protonendonator bzw. -akzeptor oder als Oxidations- bzw. Reduktionsmittel wirkt. So lassen sich viele wasserfreie Metallhalogenide wegen der allgemein als "Hydrolyse" bezeichneten Reaktion aus wässrigen Lösungen nicht darstellen, und niedere Oxidationsstufen von Metallen mit starkem Reduktionsvermögen

werden durch das Lösungsmittel Wasser unter Wasserstoffentwicklung oxidiert.
Einen Ausweg bieten in manchen Fällen andere Lösungsmittel, die oft auch als "wasserähnliche" Lösungsmittel bezeichnet werden. Mit dem Wasser ist ihnen gemeinsam, daß sie eine geringe Eigendissoziation zeigen und echte oder potentielle Elektrolyte unter Solvatbildung zu lösen vermögen. Daher lassen sich in solchen Lösungsmitteln ebenso wie in Wasser Fällungs-, Neutralisations-, Solvolyse- und Redoxreaktionen durchführen.

Die größte Bedeutung als nichtwässriges ionisierendes Lösungsmittel hat das flüssige Ammoniak. Als prototrope Verbindung ist es dem Wasser in vieler Beziehung ähnlich, das Ammonosystem gilt geradezu als Mustersystem für ein wasserähnliches Lösungsmittel. Aber nicht nur diese Ähnlichkeit, sondern gerade ein prinzipieller Unterschied ist seit über hundert Jahren Gegenstand regen Interesses: die Löslichkeit der Alkali- und Erdalkalimetalle in flüssigem Ammoniak. Dieses Phänomen wurde intensiv erforscht, und es gibt eine Fülle von Untersuchungen und Ergebnissen über dessen Natur. Soweit es für diese Arbeit erforderlich ist, sind sie in dem Abschnitt 2.1. besprochen.

Diese Lösungen sind jedoch nicht nur theoretisch bemerkenswert. Die Reaktionsfähigkeit der in flüssigem Ammoniak gelösten Metalle weist auf interessante präparative Möglichkeiten hin. Im Rahmen dieser Arbeit sollte versucht werden, ob sich diese Metall-Ammoniak-Lösungen zur Darstellung einiger schwer zugänglicher oder unbekannter anorganischer Verbindungen nutzen lassen. Im ersten Teil handelt es sich besonders um die den Erdalkalimetallen entsprechenden Oxide und Peroxide der ebenfalls in flüssigem Ammoniak löslichen Metalle Europium und Ytterbium: EuO und EuO_2, bzw. YbO und YbO_2, sowie um Berylliumperoxid. Es erschien aussichtsreich, durch direkte Umsetzung der Metall-Ammoniak-Lösungen mit geeigneten Oxidationsmitteln diese Oxide zu erhalten. Eine

Einführung zu diesen Arbeiten wird in den Abschnitten 2.2.1.1. (Oxide) und 2.2.2.1. (Peroxide) gebracht. Oxidations- und Fällungsreaktionen zur Gewinnung einiger Halogenide bilden den zweiten Teil der Arbeit. Es sollte versucht werden, ob die Darstellung dieser Salze durch Verwendung des Lösungsmittels Ammoniak erleichtert werden kann. Grundsätzliches über diese Versuche wird in den Abschnitten 2.3.1.1. und 2.3.1.3. (Fluoride) sowie zu Beginn der Abschnitte 2.3.2.1. und 2.3.2.2. (Jodide) beschrieben. Bei den Fluoriden erschien es wegen der Löslichkeit des Fällungsmittels zweckmäßig, die Untersuchungen auf Acetonitril als Lösungsmittel auszudehnen, bei den Jodiden wurde auch Tetrahydrofuran verwendet.

2. ALLGEMEINER TEIL

2.1. Die Lösungen von Metallen in flüssigem Ammoniak

Die Alkalimetalle und die Erdalkalimetalle Calcium, Strontium, Barium, sowie aus der Reihe der Seltenen Erden Europium und Ytterbium[1] lösen sich in flüssigem Ammoniak mit tiefblauer Farbe. Wie spektroskopische Untersuchungen gezeigt haben, beruht die blaue Farbe bei allen diesen Lösungen auf der Absorption der solvatisierten Elektronen. Wie die Elektronen, so sind auch die Metallkationen durch NH_3-Moleküle solvatisiert. Die meisten dieser Metalle bilden bei hohen Konzentrationen eine metallische bronzefarbene Phase, die sich mit der blauen Lösung nicht mischt, solange die Temperatur unterhalb der konzentrationsabhängigen Entmischungstemperatur gehalten wird. Durch Abdampfen des Ammoniaks läßt sich das Metall schließlich wieder ausscheiden, meistens jedoch mit verschieden hohem Amidgehalt verunreinigt. Die Amidbildung beruht auf der Zersetzungsreaktion:

$$Me^+(NH_3) + e^-(NH_3) + NH_3 \longrightarrow Me^+ NH_2^- + 1/2\ H_2 ,$$

die lediglich verschieden stark gehemmt ist. Eine Cäsiumlösung zersetzt sich in Minuten, eine Natriumlösung in Monaten. Die Gleichgewichtskonstante dieser Reaktion ist von KIRSCHKE und JOLLY[2] zu ca. 10^5 bestimmt worden, die Lösungen sind also alle metastabil. Durch Katalysatoren, wie rauhe Metalloberflächen, bes. Pt, oder Metalloxide, wie Fe_2O_3, wird die Einstellung des Gleichgewichtes stark beschleunigt. Auch kleine Verunreinigungen allgemeiner Art, z.B. Spuren von Silikonfett, verringern die Beständigkeit der Lösungen außerordentlich, was beim präparativen Arbeiten unbedingt zu beachten ist.

Die spontane Löslichkeit der oben erwähnten sehr unedlen Metalle ist insofern bemerkenswert, als alle Metalle mit negativem Normalpotential - bezogen auf die NWE in flüssigem NH_3 - bis zu einem gewissen Grad in Ammoniak löslich sein sollten. Es besteht nämlich ein einfacher Zusammenhang zwischen dem Normalpotential eines Elementes und seiner Löslichkeit in dem jeweiligen Bezugssystem. Die reversible Reaktionsarbeit ΔG der elektrochemischen Lösung eines Metalles ist gegeben durch $\Delta G = \Delta G_o + RT\ln K$. K ist die Gleichgewichtskonstante der Reaktion $Me \rightleftharpoons Me^{n+} + n\ e^-$ und damit direkt proportional dem Löslichkeitsprodukt des Metalles. Gemäß $\Delta G = -n\ F\ E$ gilt: $E \sim -\ln K$. Bei Normierung auf Standardbedingungen tritt an die Stelle von E das Normalpotential E_o . Das heißt, es müßten alle Metalle bis zu einem gewissen Grad in NH_3 löslich sein. Abgesehen von der guten Löslichkeit der am Anfang genannten Metalle konnte eine Löslichkeit bisher jedoch nur bei Magnesium[3] und Beryllium (s.S. 49) beobachtet werden.

In einigen Fällen kann man die Lösung durch Elektrolyse erreichen, so bei Beryllium[4], Magnesium[5], Aluminium[6] und den Seltenen Erdmetallen Lanthan, Cer und Samarium[3]. Auch Titan und Uran bilden unter gewissen Bedingungen kurzzeitig blaue Lösungen[3]. Bei allen anderen Metallen erfolgt bei der Elektrolyse lediglich anodische Auflösung und kathodische Abscheidung.
Diese Möglichkeit, Metall-Ammoniak-Lösungen auf elektrolytischem Wege zu erhalten, beruht fast ausschließlich auf der Überspannung des Wasserstoffs und der Metalle an Platin.

Legt man an eine Zelle der Art:

(Anode) Me / NH_4X - NH_3 / Pt (Kathode),

wobei Me eines der oben genannten Metalle und NH_4X ein beliebiges Ammoniumsalz sein soll, eine Spannung an, so sind folgende Elektrodenreaktionen möglich:

Kathode: Potential

(K1) $3\ NH_4^+ + 3\ e^- \longrightarrow 3\ NH_3 + 3/2\ H_2$ (ca. 0 Volt)

(K2) $Me^{n+} + n\ e^- \longrightarrow Me$ (-1 bis -2 V)

(K3) $e^-_{(Metall)} + x\ NH_3 \longrightarrow e^-_{(NH_3)}$ (ca. -2 Volt)

Anode:

(A1) $Me \longrightarrow Me^{n+} + n\ e^-$ (-1 bis -2 V)

(A2) $3\ NH_2^- \longrightarrow 2\ NH_3 + 1/2\ N_2 + 3\ e^-$ (ca. 0 Volt)

(A3) $X^- \longrightarrow X + e^-$ (für J^-:1,2-1,3V)

An der Kathode werden also NH_4^+-Ionen unter H_2-Entwicklung entladen, an der Anode gehen Metallionen in Lösung. Diese werden nicht kathodisch abgeschieden, da das Potential NH_3-H_2/NH_4^+ in ammonosaurer Lösung wesentlich über dem Redoxpotential des Metalles liegt. Die anodische Auflösung des Metalles tritt ein, da dessen Potential wesentlich unter dem der N_2-Entwicklung liegt. Ist die Entladung der NH_4^+-Ionen beendet, so ist an der Anode die äquivalente Zahl von Metallionen in Lösung gegangen und eine neutrale Salzlösung entstanden. Der Vorgang läßt sich durch Messung der Leitfähigkeit gut verfolgen, da während der Elektrolyse die Lösung an gut leitenden NH_4^+-Ionen verarmt und an deren Stelle die langsamer wandernden Metallionen treten. Parallel zur kathodischen NH_4^+-Entladung sinkt das Redoxpotential der NH_3-Zersetzung ab, wie sich aus dem Ionenprodukt des Ammoniaks und der Nernstschen Gleichung errechnen läßt. Damit kann der Vorgang K3 Elektrodenreaktion werden. Dank der großen Überspannung des Wasserstoffs (bis über 1 Volt) wird dieses Potential erreicht, und es wandern Elektronen von der Kathode her in die Lösung ein; die Kathode wird zur "Elektronenelektrode". Das Potential dieser Elektrodenreaktion beträgt nach Messungen von LAITINEN und NYMAN[7] und nach Berechnungen von MAKISHIMA und JOLLY[8)9)] ca. -2 Volt bei ca. -35°C.

Die so anfangs an der Kathode lokalisierte blaue Zone breitet sich langsam in der ganzen Lösung aus, und da gleichzeitig von der Anode her Metallionen in die Lösung eintreten, entsteht nach einiger Zeit die bekannte tiefblaue Metall-Ammoniak-Lösung.
Der Vorgang K2 tritt dabei ebenso wie K1 nicht ein, da auch er durch Überspannung gehemmt ist; bei den Metallen, die keine blauen Lösungen bilden, ist er jedoch gegenüber K1 und K3 begünstigt, und es wird Metall abgeschieden.
Die ebenfalls hohe Überspannung des Stickstoffs an der Anode ist solange bedeutungslos, wie die Metallauflösung ohne Überspannung verläuft, im allgemeinen ist das der Fall. Ist jedoch A1 gehemmt (Oxidhäute z.B.), so kann vermehrte N_2-Entwicklung oder gar Jodabscheidung eintreten. Noch stärkere anodische Oxidationen sind nicht bekannt[10].

Die Methode, Metall-Ammoniak-Lösungen durch Elektrolyse herzustellen, ist bei dieser Arbeit im Falle des Berylliums angewandt worden (2.2.2.5.1.). Ferner wurde versucht, den ersten Schritt dieser Reaktion, die Umsetzung des Ammoniumsalzes zum Metallsalz, präparativ zu nutzen (2.3.1.2., 2.3.2.1.).

Das stark negative Normalpotential von Europium und Ytterbium und die spontane Löslichkeit in flüssigem Ammoniak beruhen auf der Sonderstellung, die diese beiden Elemente innerhalb der Lanthanidengruppe besitzen. Während beim Aufbau der anderen Metalle der Seltenen Erden nur dreiwertige Ionen beteiligt sind, liegen bei diesen beiden nach magnetischen Messungen zweiwertige Ionen vor[11], wodurch sie den Erdalkalimetallen ähnlich sind, bei denen auch zweiwertige Ionen das Gitter aufbauen. Die Ähnlichkeit äußert sich ausser in der vergleichbaren Größe der Atomvolumina auch in der Existenz von Hexaammoniakaten dieser beiden Elemente[12].
Diese $Me(NH_3)_6$-Addukte sind sonst nur von den Erdalkalimetallen bekannt[10]. Wie es demgemäß zu erwarten ist, und durch die Messung der optischen Absorption und der Elektronenspinresonanz bestätigt wird, gehen Europium und Ytterbium als Me^{2+}-Ionen in Lösung[13][14][15].

2.2. Oxide und Peroxide

2.2.1. Oxide - Versuche zur Darstellung von EuO und YbO

2.2.1.1. Die niederen Oxide der Seltenen Erden

Während die Oxidationsstufe +4 in oxidischen Verbindungen der Seltenen Erden seit langem bekannt und gut charakterisiert ist, gelang es erst 1953 BROUS, FANKUCHEN und BANKS[16] durch Darstellung von $EuTiO_3$, die Existenz zweiwertiger Ionen der Lanthanidengruppe in Oxidgittern nachzuweisen. Im gleichen Jahr berichteten ELLINGER und ZACHARIASEN[17)18)] über die Entstehung von NdO und SmO, und 1955 gelang es BRAUER, MÜLLER und ZAPP[19)], EuO in dem isotypen Wirtsgitter SrO zu stabilisieren. In den folgenden Jahren wurden LaO[20)] und YbO[21)] beschrieben, SmO mehrfach untersucht[22-25)] und verschiedene Entstehungsweisen und Darstellungsmethoden für EuO[22)26-34)] und Eu_3O_4[34-37)] veröffentlicht. Einen Hinweis auf CeO gaben GSCHNEIDNER und WABER 1964 [38)], und in jüngster Zeit berichteten DUFEK, BROŽEK und PETRU über ScO[39)]. Außer Eu_3O_4, das dem rhombischen $CaFe_2O_4$-Typ angehört, kristallisieren alle beschriebenen SEO-Verbindungen in der kubischen NaCl-Struktur.

Die Frage der Existenz des Oxids EuO sowie von ternären Oxiden mit Eu(II) ist heute vollkommen geklärt, die Verbindungen sind chemisch und röntgenographisch eindeutig identifiziert. Dagegen sind die anderen niederen Oxide der Seltenen Erden nicht in gleichem Maße gesichert; die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse ist unbefriedigend, und die Charakterisierung beschränkte sich meistens auf Röntgenaufnahmen. Versuche von BRAUER, BÄRNIGHAUSEN und SCHULTZ[40)] zur Darstellung der niederen Oxide von Neodym, Samarium und Ytterbium verliefen erfolglos. Es gelang nicht einmal, sie in Form von Doppeloxiden wie SE_3O_4 oder $LiSE_3O_4$ zu erhalten, bzw. sie durch Einbau in Wirtsgitter (CaO,SrO) zu stabilisieren. FELMLEE und EYRING[41)42)] wiesen nach Untersuchungen am System Sm-O-N daraufhin, daß es sich bei den

beschriebenen niederen Oxiden meistens um Metall-Oxid-Nitrid-Carbid-Phasen handeln dürfte.

Die gegenüber Samarium und Ytterbium stärkere Neigung des Europiums, Verbindungen mit der Oxidationsstufe +2 zu bilden, und deren wesentlich größere Beständigkeit ist seit langem bekannt. Was jedoch die oxidischen Verbindungen betrifft, so ist der Unterschied geradezu auffallend; eine befriedigende Erklärung dafür ist bisher nicht möglich. Thermodynamische Überlegungen geben aber einen Anhaltspunkt[40]. Danach sind die freien Bildungsenthalpien von SmO, EuO und YbO [x]:

$$SmO: \quad \Delta G_o = +7 \text{ kcal/Mol}$$

$$EuO: \quad \Delta G_o = -10 \text{ kcal/Mol}$$

$$YbO: \quad \Delta G_o = +13 \text{ kcal/Mol}$$

Obwohl es kaum zweifelhaft ist, daß SmO und YbO wenigstens kurzzeitig in der Gasphase auftreten und durch geeignete Methoden nachgewiesen werden können[21)23)], so deuten diese Berechnungen zusammen mit den experimentellen Befunden jedoch daraufhin, daß es für SmO und YbO im Gegensatz zu EuO im Bereich der üblichen Reaktionstemperaturen kein thermodynamisch stabiles Existenzgebiet gibt.

Die Gewinnung dieser Oxide könnte aber möglich sein, wenn es gelingt, die Gleichgewichtseinstellung zu verhindern; z.B. durch Einfrieren eines eventuell günstiger gelegenen Gleichgewichtes bei höherer Temperatur, oder durch Arbeiten bei einer ausreichend tiefen Temperatur, bei der die Einstellungsgeschwindigkeit genügend langsam wäre. Das Einfrieren kann z.B. durch Abschrecken der gasförmigen Komponenten an einem Kühlfinger geschehen; EuO, SmO und YbO

---

x) Dabei ist jedoch zu beachten, daß sich diese kleinen Enthalpiewerte als Differenzen großer Zahlen ergeben, deren Fehlergrenzen die Genauigkeit des Ergebnisses folglich stark beeinträchtigen.

wurden auf diese Weise nachgewiesen[21)22)23)]. Das Arbeiten bei tiefer Temperatur ist mit den üblichen Ausgangsmaterialien kaum durchführbar, da Reaktionen mit und zwischen festen Stoffen im allgemeinen erst bei höherer Temperatur stattfinden.
Im Falle des Europiums und des Ytterbiums bieten jedoch die sehr reaktionsfähigen Lösungen dieser Metalle in flüssigem Ammoniak die Chance, die Metalle bei tiefer Temperatur mit geeigneten Reaktionspartnern zu Verbindungen umzusetzen, deren thermodynamisch begünstigter Zerfall dann kinetisch gehemmt wäre. Da Europium und Ytterbium in diesen Lösungen zweiwertige Ionen bilden, besteht bei Anwendung geeigneter sauerstoffhaltiger Oxidationsmittel die Aussicht, die niederen Oxide EuO und YbO zu erhalten.
Entsprechende Versuche und deren Ergebnisse sind Inhalt der folgenden Abschnitte.

2.2.1.2. Die Oxidationsmittel

Die Oxidationsmittel zur Fällung der Oxide wurden nach den folgenden vier Gesichtspunkten ausgewählt:

1. Das Oxidationsmittel muß Sauerstoff abgeben können. Dabei ist vor allem erforderlich, daß die Sauerstoffabgabe erfolgt bevor Reaktionen an anderen Stellen des Moleküls stattfinden; gemäß dem allgemeinen Reaktionsschema:
   $Me + O = R \longrightarrow MeO + R$.
2. Das Oxidationsmittel muß sich in flüssigem NH_3 zur Reaktion bringen lassen, die Reaktion muß wegen der Instabilität der Lösungen hinreichend schnell erfolgen. Das heißt, es kommen besonders in NH_3 lösliche Substanzen oder Gase in Betracht. Die Möglichkeit der Reaktion in heterogener fest-flüssig-Phase besteht prinzipiell auch, sie sollte jedoch wegen der zu erwartenden längeren Reaktionsdauer und der Zersetzlichkeit der Lösungen möglichst vermieden werden.

3. Die reduzierte Form des Oxidationsmittels muß nach der Reaktion vom Oxidationsprodukt trennbar sein. Entsprechend 2. sollte die reduzierte Form gasförmig, relativ flüchtig oder in flüssigem NH_3 löslich sein. Wegen der Empfindlichkeit der entstehenden Verbindungen sollte eine Nachbehandlung möglichst nicht erforderlich sein.

4. Das Redoxpotential des Oxidationsmittels muß von einer bestimmten Größenordnung sein. Bei dem Versuch, zweiwertige Oxide von Europium und Ytterbium zu fällen, dürfen die Oxidationsmittel nicht zu stark sein, da die niederen Oxidationsstufen dieser Metalle stark reduzierend wirken[x)] und somit die Gefahr der Bildung von Eu_2O_3, bzw. Yb_2O_3 besteht. Es sei vorweggenommen, daß die Gefahr der Weiteroxidation zu SE_2O_3 aber geringer ist, als es nach den Potentialen zu erwarten war, weil die entstehenden Verbindungen in schwerlöslicher Form anfallen.

In Anlehnung an diese Bedingungen wurden die in der folgenden Tabelle 1 aufgeführten Oxidationsmittel eingesetzt. Wegen der hohen Preise der Seltenen Erdmetalle (besonders des Europiums) wurden vorher orientierende Versuche mit Calcium durchgeführt. Diese Versuche hatten den Zweck festzustellen, ob die Reaktion überhaupt in dem gewünschten Sinne verläuft. Da Calcium nur in der Oxidationsstufe +2 auftritt, geben sie natürlich keine Hinweise bezüglich der Möglichkeit, ein niederes Oxid zu fällen.
In Tabelle 1 sind die als Oxidationsmittel verwendeten Verbindungen und die mit den Metallen Calcium, Europium und Ytterbium durchgeführten Versuche aufgeführt.

---

x) Redoxpotentiale: Eu^{2+}/Eu^{3+}: -o,43 V, Yb^{2+}/Yb^{3+}: -1,15 V

Tabelle 1

Übersicht über die mit verschiedenen Oxidationsmitteln durchgeführten Versuche

Oxidationsmittel						
Dimethylsulfoxid	Ca:	+	Eu:	+	Yb:	+
Pyridinoxid		+				
Triäthylaminoxid		+				
Trimethylaminoxid		+		+		+
Tributylphosphinoxid		+				
Triphenylphosphinoxid		+				

Gase, wie O_2, N_2O, NO, NO_2, CO, CO_2, SO_2, Cl_2O können als Oxidationsmittel nicht eingesetzt werden, da sie andere Verbindungen bilden (O_2, N_2O, NO_2, CO, CO_2) oder mit Sicherheit schwerlösliche Nebenprodukte liefern würden (O_2, CO, CO_2, SO_2, Cl_2O)[10]. Von der Anwendung der in der Reihe Stickstoff- Phosphor-Arsen folgenden Arsinoxide wurde abgesehen, da diese Verbindungsklasse sehr giftig und schwierig darstellbar ist, und nach den Erfahrungen mit den Phosphinoxiden nicht erfolgversprechend schien. Während die Arsen-Sauerstoff-Bindung eine der Phosphor-Sauerstoffbindung ähnliche Stabilität besitzt, werden in der Reihe Stickstoff-Phosphor-Arsen die Element-Kohlenstoffbindungen immer schwächer. Daher war eine reduktive Spaltung der As-C-Bindung zu erwarten.
Dimethylsulfon ist als Oxidationsmittel nicht geeignet, da die Reaktion mit Metallen unter Spaltung der S-C-Bindung zu Sulfinsäuren führt[43)44)].

Die Auswahl der für die Versuche mit Europium und Ytterbium anwendbaren Oxidationsmittel wurde durch die orientierenden Versuche mit Calcium-Ammoniak-Lösungen ermöglicht. Die Ergebnisse sind hier kurz zusammengestellt.

D i m e t h y l s u l f o x i d : Es entsteht ein schmutzigweißes Pulver, das nach Ammoniak und organischen Schwefelverbindungen riecht. Das Debyeogramm zeigt breite verwaschene CaO-Interferenzen. Der Calciumgehalt entspricht ca. 9o % CaO.

P y r i d i n o x i d : Bei Zugabe des Calciums zur Pyridinoxidlösung entsteht ein intensiv blaugrüner flockiger Niederschlag, dessen Farbe nach dem ersten Waschen mit NH_3 in braun umschlägt. Der trockene Rückstand sieht olivbraun aus, riecht nach Pyridin und Ammoniak und wird an der Luft hell gelbbraun. Der Calciumgehalt beträgt ca. 42 %, die Debye-Scherrer-Aufnahme liefert keinen Anhaltspunkt für CaO.

T r i ä t h y l a m i n o x i d : Der hellgraue Niederschlag zeigt auf dem Debyeogramm nur zwei verwaschene und breite CaO-Linien. Er wurde nicht analysiert.

T r i m e t h y l a m i n o x i d : Das fast weiße und nach NH_3 riechende Präparat zeigt auf dem Debyeogramm deutliche CaO-Interferenzen, der CaO-Gehalt liegt zwischen 9o und 95 %.

T r i b u t y l p h o s p h i n o x i d reagiert überhaupt nicht mit der Metall-Ammoniak-Lösung.

T r i p h e n y l p h o s p h i n o x i d setzte sich im Verlauf einer Stunde mit der Calcium-Lösung zu einem hellbraunen Niederschlag um, der beim Trocknen dunkel wurde, und dessen Farbe bei Berührung mit der Luft sofort verblaßte. Es entstand kein CaO.

Nach den Ergebnissen an den Calcium-Ammoniak-Lösungen sind als Oxidationsmittel zur Darstellung des Oxids also nur Dimethylsulfoxid und Trimethylaminoxid geeignet. Nur diese beiden Verbindungen wurden bei den in 2.2.1.4. und 2.2.1.5. beschriebenen Versuchen zur Darstellung von EuO und YbO eingesetzt. Triäthylaminoxid wurde ausgeschieden, da es bei wesentlich schwieriger Gewinnung und Handhabung keine besseren Ergebnisse als die Methylverbindung lieferte.

2.2.1.3. Die Umsetzungen

Da sowohl die blauen Metall-Ammoniak-Lösungen, als auch die Präparate äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindlich sind, mußten alle Umsetzungen in besonderen vollkommen geschlossenen Apparaturen durchgeführt werden. Eine nähere Beschreibung dieser Apparaturen wird im experimentellen Teil gegeben.

In Abhängigkeit vom Trocknungsverfahren und dem Aggregatzustand des Oxidationsmittels wurde die Arbeitsweise mehrfach variiert. Prinzipiell sind zwei Wege zu unterscheiden:

1. Vorlage des Metalles, und zwar fest oder als Lösung, und Zugabe des Oxidationsmittels - rein oder als Lösung. Bei der Mehrzahl der Versuche wurde das Metall als Lösung vorgelegt.
2. Vorlage des Oxidationsmittels und Zugabe des Metalles. Dieses wurde meistens als kleines Stückchen in die Lösung gegeben.

Je nach dem angewandten Verfahren bildeten sich farbige Niederschläge unter Entfärbung der blauen Lösung, oder unter Farbvertiefung der Lösung, wenn das Metall der farblosen Lösung des Oxidationsmittels zugegeben wurde. Im zweiten Falle bildete sich die blaue Lösung nur in der unmittelbaren Umgebung des Metallstückchens. Während dieser Zeit wurde mittels eines Magnetstabes intensiv gerührt, um eine gleichmäßige Durchmischung und Reaktion zu gewährleisten. Im allgemeinen war nach einigen Minuten die Lösung entfärbt, bzw. das Metall aufgelöst. Nach gründlichem Absitzen wurde die überstehende Lösung abfiltriert und das Reaktionsprodukt mehrmals mit nachkondensiertem NH_3 gewaschen. Nach Abdampfen des im Reaktionsgefäß verbliebenen NH_3 konnte das Präparat durch vorsichtiges Schütteln und Klopfen in Markröhrchen und Ampullen gefüllt und unter Stickstoff abgeschmolzen werden.

2.2.1.4. Versuche zur Darstellung von EuO

2.2.1.4.1. Darstellung

Bei der Anwendung von Dimethylsulfoxid als Oxidationsmittel wurden die beiden auf Seite 18 skizzierten Arbeitsmethoden benutzt. Es bildete sich ein ocker-orangefarbener Niederschlag, der sich nur langsam absetzte. Beim Absaugen der überstehenden Lösung war der intensive Geruch von Dimethylsulfid wahrzunehmen. Dessen Gegenwart gab sich auch dadurch zu erkennen, daß die abgesaugte Lösung einen leichtflüchtigen Rückstand hinterließ, der nach dem Entzünden unter starker Rußentwicklung abbrannte. Dimethylsulfoxid ist unter den gleichen Bedingungen nicht flüchtig und nicht brennbar. Nach dem Waschen und Abdampfen des Ammoniaks fiel das Präparat dunkel-ockerfarben an und ließ sich trotz leichten Klebens an der Glaswand gut in Ampullen abfüllen.
Beim Einsatz von Trimethylaminoxid wurde die Europiumlösung tropfenweise mit der Lösung des Oxidationsmittels versetzt. Dabei bildete sich nach einigen Minuten unter Entfärbung der blauen Lösung ein grüner Niederschlag. Die abgesaugte Lösung roch deutlich nach Trimethylamin. Das trockene Präparat war ebenfalls ockerfarben, ließ sich aber im Gegensatz zu den mittels Dimethylsulfoxid dargestellten Verbindungen wesentlich schlechter abfüllen.
Alle Präparate wurden anschließend im Vakuum ausgeheizt, um adsorbiertes NH_3 zu entfernen und um die Kristallisation zu fördern; im allgemeinen bei 150-200°C (bis 50 Stunden), in einem Falle bei 400-500°C . Beim Erhitzen bis 200°C wurden die Präparate gelbrot-ziegelfarben, bei 400°C violettbraun.

An der Luft verblaßten die kräftigen Farben unter Bildung von Eu_2O_3, und die mit Dimethylsulfoxid dargestellten Präparate gaben Mercaptan ab. Bei Behandlung mit Wasser oder Säuren trat meistens eine leichte Gasentwicklung ein. Die entstehenden Eu(II)-Lösungen sind jedoch im Gegensatz zu Yb(II)-Lösungen bei Abwesenheit von Oxidationsmitteln

stabil; es handelt sich also nicht um Wasserstoff aus der Reaktion

$$Eu^{2+} + H_2O \longrightarrow Eu^{3+} + OH^- + 1/2\ H_2 \quad .$$

Sämtliche Präparate gaben scharfe Röntgendiagramme mit geringer Untergrundschwärzung, die sich kubisch mit a = $5,14_5$ Å indizieren ließen, siehe dazu die folgende Tabelle 2 . In der Literatur sind für EuO die Werte a = $5,14_4$ Å [22] und a = $5,14_3$ Å [34] angegeben. Es kann danach kein Zweifel bestehen, daß als Hauptprodukt EuO entstanden ist.
Neben den EuO-Interferenzen traten aber bei den mit Dimethylsulfoxid dargestellten Präparaten noch weitere Linien mit geringerer Intensität auf, die dem Europiumhydrid, EuH_2, zugeordnet werden konnten. Die Indizierung dieser Interferenzen findet sich in Tabelle 7 auf Seite 34 .

Tabelle 2

EuO : NaCl-Typ, Raumgruppe Fm3m
kubisch, a = $5,14_5$ Å
$Co_{K\alpha}$-Strahlung

Int.	2 ϑ	ϑ	$\sin^2\vartheta \cdot 10^3$ gef.	$\sin^2\vartheta \cdot 10^3$ ber.	hkl
s	33,5	16,75	83,o	-	(EuH_2)
sst	35,4	17,7	92,4	9o,8	111
st	41,o	2o,5	122,6	121,1	200
st	59,o	29,5	242,5	242,2	220
ss	66,8	33,4	3o3,o	-	(EuH_2)
st	7o,6	35,3	333,9	333,o	311
m	74,1	37,o5	363,o	363,3	222
m	88,2	44,1	484,3	484,4	400
st	98,5	49,25	573,9	575,1	331

Fortsetzung Tabelle 2 :

Int.	2 ϑ	ϑ	$\sin^2\vartheta \cdot 10^3$ gef.	$\sin^2\vartheta \cdot 10^3$ ber.	hkl
st	102,1	51,05	604,8	605,4	420
st	116,8	58,4	725,4	726,5	422
ss	125,6	62,8	791,1	-	(EuH_2)
st	129,2	64,6	816,0	817,3	511/333

2.2.1.4.2. Analyse

Für die Analysen wurde folgender Weg eingeschlagen:

1. Gravimetrische Bestimmung des Gesamtmetallgehaltes durch Fällung als Hydroxid und Verglühen zum Oxid Eu_2O_3.
2. Jodometrische Oxidationsgradbestimmung durch Versetzen der Substanz mit n/10 Jod-Lösung und Rücktitration des überschüssigen Jods mit n/10 $Na_2S_2O_3$-Lösung.
3. Der Stickstoffgehalt der Verbindungen wurde nach Kjeldahl durch Wasserdampfdestillation ermittelt. Die gefundenen Werte waren klein und lagen stets in der Größenordnung von 1 %.

Die analytische Zusammensetzung der mit Dimethylsulfoxid dargestellten Verbindungen konnte jedoch auf diesem Wege nicht zufriedenstellend ermittelt werden. Erst nach Hinzuziehung der Röntgenaufnahmen, die auf einen hohen EuO-Anteil hinwiesen, gelang es, auf indirekte Weise zu halbquantitativen Aussagen zu kommen.
Die Versuche zur Ermittlung des EuO-Gehaltes durch jodometrische Bestimmung des zweiwertigen Europiums ergaben zum Teil Werte, die über dem Gesamteuropiumgehalt lagen; d.h. es mußten außer EuO noch andere reduzierend wirkende Verbindungen vorhanden sein. In Frage kommt hier in erster

Linie das Hydrid, EuH_2, das, wie schon erwähnt, röntgenographisch in dem Reaktionsprodukt nachgewiesen werden konnte. Das Hydrid-Anion reagiert sowohl mit Protonen unter Wasserstoffentwicklung, als auch zum Teil mit Jod:

$$H^- + H^+ \longrightarrow H_2$$

$$H^- + 2\,J \longrightarrow 2\,J^- + H^+ .$$

Weiterhin können, wie einer Arbeit von O'CONNOR und LYNESS[45] über die Einwirkung von Natrium und Kalium auf Dimethylsulfoxid zu entnehmen ist, und wie auch eigene Untersuchungen im Falle des Ytterbiums gezeigt haben, als reduzierend wirkende und damit Jod verbrauchende Nebenprodukte außer Metallhydrid auch organische Schwefelverbindungen, besonders Methylmercaptan auftreten. Die organischen Nebenprodukte können sich mit Jod zu verschiedenen Schwefel- und Schwefel-Halogenverbindungen umsetzen[46)47)]. Es besteht keine Möglichkeit, auf andere Methoden der Oxidationsgradbestimmung auszuweichen, da diese Verbindungen als Reduktionsmittel in unkontrollierbarer, nicht eindeutiger Weise mit allen Oxidationsmitteln reagieren.

Der EuO-Gehalt kann aber auf indirektem Wege recht gut geschätzt werden. Dazu sind in den Tabellen 3 und 4 die Europiumgehalte der möglichen Nebenprodukte (vgl. dazu S.31) und die gefundenen Werte der Präparate zusammengestellt.

Tabelle 3

Eu-Gehalt verschiedener Europiumverbindungen

Verbindung	% Eu	Verbindung	% Eu
EuH_2	98,8	$Eu(CH_2\text{-}S(O)\text{-}CH_3)_2$	49,6
EuO	90,5	$Eu(CH_2\text{-}S(O)\text{-}CH_3)_3$	39,6
Eu_2O_3	86,4	$Eu(\text{-}O\text{-}S\text{-}CH_3)_2$	54,6
$Eu(NH_2)_2$	82,6	$Eu(\text{-}O\text{-}S\text{-}CH_3)_3$	44,5
$Eu(NH_2)_3$	76,0	$Eu(CH_3)_2$	83,5
$Eu(SCH_3)_2$	61,7	$Eu(CH_3)_3$	77,1
$Eu(SCH_3)_3$	51,8		

Tabelle 4

Gefundene Werte, Eu-Gehalt in %

Präparat:	1	88,4	Präparat:	4	91,4
	2	84,o		5	9o,4
	3	86,7			

Die Gegenüberstellung zeigt, daß der Metallgehalt der Präparate dem der Oxide EuO und Eu_2O_3 annähernd entspricht. In Abhängigkeit von Anteil und Art der Nebenprodukte liegen die Werte ca. zwischen 85 und 9o %. Ein Zusammenhang dieser Schwankungen mit den Reaktionsbedingungen (Dimethylsulfoxid-Überschuß oder -Unterschuß, Vorlage oder Zugabe des Europiums, Konzentrationsverhältnisse, Reaktionstemperatur) ist sehr wahrscheinlich. Die Versuche geben aber keinen Anhaltspunkt für konkrete Aussagen darüber.
Die Anwesenheit nennenswerter Mengen Eu_2O_3 ist auszuschliessen, da die Stärksten Eu_2O_3-Linien nur sehr schwach auf einigen Röntgenaufnahmen zu erkennen sind, während die EuO-Interferenzen stets stark ausgeprägt auftreten.
$Eu(NH_2)_2$ liegt, wie die NH_3-Bestimmungen zeigen, nur in kleinen Anteilen vor. Der Metallgehalt des Amids beeinflußt also den Gesamtmetallgehalt nur unwesentlich.
Es ist auch auszuschließen, daß die Europiumwerte von 85-9o % sich vorwiegend durch Mischung von metallreichem Hydrid und metallarmen organischen Nebenprodukten ergeben. Wie die Analyse eines Präparates ergab, dessen Röntgendiagramm die Hydrid-Interferenzen besonders deutlich erkenen ließ, enthielten die Präparate maximal bis zu 1o % Hydrid. Sie müssen aber noch eine oder mehrere Verbindungen mit einem verhältnismäßig niedrigen Europiumgehalt enthalten, denn die Metallwerte liegen zum Teil unter dem theoretischen Wert für EuO .
Der Anteil dieser Nebenprodukte läßt sich zu etwa 1o-2o % abschätzen. Das läßt sich auch durch die Berechnung des Europiumgehaltes für verschieden zusammengesetzte Mischungen zeigen (s.S. 87). Der Europiummonoxid-Anteil in den erhaltenen

Präparaten dürfte damit 8o-9o % betragen. Dieser Wert steht im Einklang mit dem aus den Intensitätsverhältnissen der Debyeogramme entnehmbaren EuO-Gehalt.

Mit Trimethylaminoxid als Oxidationsmittel waren zwei Präparate dargestellt worden. Wegen Substanzmangels konnte nur von einem die Analyse durchgeführt werden. Die jodometrische Oxidationsgradbestimmung ergab bei einem Gesamteuropiumwert von 89,2 % aus dem Verhältnis Eu(II)/Eu(III) einen EuO-Anteil von ca. 85 % . Die Bildung von reduzierend wirkenden Nebenprodukten, wie sie bei der Verwendung von Dimethylsulfoxid als Oxidationsmittel auftreten, ist hier nicht zu erwarten. Allerdings ist die Bildung von EuH_2 nicht auszuschließen. Dessen Menge muß jedoch außerordentlich gering sein, da es röntgenographisch nicht nachzuweisen war.

Abschließend ist festzustellen, daß die Verwendung von Trimethylaminoxid als Oxidationsmittel zur Darstellung von EuO wegen des Fehlens der organischen Nebenprodukte gegenüber dem Dimethylsulfoxid vorteilhafter ist.

2.2.1.4.3. Europiumoxidsulfid Eu_2O_2S

Eine interessante Reaktion wurde an einem mit Dimethylsulfoxid dargestellten Präparat gemacht, das nur 76,6 % Europium und dementsprechend viel organische Schwefelverbindungen enthielt.
Beim Erhitzen im Vakuum auf ca. 4oo-5oo°C verdunkelte sich langsam die gelbrote Farbe und nach leichter Gasentwicklung (Zersetzung des Hydrids ?) trat starke Farbvertiefung ein. Die violett-braune, fast geruchlose Substanz löste sich in verdünnten Säuren nach einiger Zeit unter Abscheidung von Kohlenstoff und Entwicklung von Schwefelwasserstoff. Das Debyeogramm zeigte überraschenderweise nur die Linien des Europiumoxidsulfids, Eu_2O_2S, siehe Tabelle 5 . Das heißt, bei

hoher Temperatur reagiert EuO mit den im Präparat enthaltenen organischen Schwefelverbindungen unter Bildung von Sulfid und zumindest teilweiser Reduktion der Methylgruppen zu elementarem Kohlenstoff.

Tabelle 5

Eu_2O_2S: La_2O_3-Typ, Raumgruppe $P\bar{3}m$
hexagonal, $a = 3{,}87_1$ Å, $c = 6{,}69_0$ Å, $c/a = 1{,}72_4$
$Co_{K\alpha}$-Strahlung

Int.	2 ϑ	ϑ	$\sin^2\vartheta \cdot 10^3$ gef.	$\sin^2\vartheta \cdot 10^3$ ber.	hkl
mst	31,3	15,65	72,6	71,3/71,6	100/002
sst	35,1	17,55	90,9	89,2	101
mst	44,7	22,35	144,6	142,9	102
ss	47,6	23,8	162,8	161,1	003
st	55,2	27,6	214,8	213,9	110
mst	57,7	28,85	232,8	231,8/232,4	111/103
mst	64,7	32,35	286,3	285,2/285,5/286,4	200/112/004
mst	67,0	33,5	304,6	303,1	201
mst	73,5	36,75	358,0	356,8/357,7	202/104
m	75,6	37,8	375,7	375,0	113
m	84,0	42,0	447,7	446,3/447,5	203/005
m	90,0	45,0	500,0	499,1/500,3	210/114
st	92,1	46,05	518,1	517,1/518,8	211/105
mst	98,2	49,1	571,3	570,7/571,6	212/204
ms	106,7	53,35	643,8	641,7/644,4	300/006
mst	108,8	54,4	661,1	659,6/660,2/661,4	301/213/115
m	115,4	57,7	714,5	713,3/715,7	302/106
ms	124,6	62,3	783,9	785,3	214
s	127,2	63,6	802,3	802,8	303
m	135,4	67,7	856,0	855,7/858,4	220/116

Von EICK[48] wurden die Gitterkonstanten zu $a = 3{,}87_2$ Å und $c = 6{,}68_6$ Å gefunden.

2.2.1.5. Versuche zur Darstellung von YbO

2.2.1.5.1. Darstellung

Bei der Oxidation mit Dimethylsulfoxid entstand wie bei den Versuchen mit Europium ein ocker-orangefarbener Niederschlag, der sich gut absetzte. Nach dem Absaugen der überstehenden Lösung, wobei wieder der Geruch von Dimethylsulfid wahrnehmbar war, dem Waschen und Trocknen fiel ein oliv-ockerfarbenes Pulver an.
Beim Erwärmen auf ca. 10-15°C schlug die Farbe unter NH_3- Abgabe plötzlich in ein helles Grauviolett um, beim Abkühlen in Gegenwart von NH_3 entstand wieder die ursprüngliche Farbe. Offensichtlich handelt es sich hierbei um den reversiblen Abbau eines Ammins. Die grauvioletten, stark nach Methylmercaptan riechenden Präparate verblaßten an der Luft sofort. Bei der Behandlung mit Wasser trat leichte, mit verdünnten Säuren stürmische Gasentwicklung ein. Die Lösung zeigte einige Sekunden die gelbgrüne Farbe des Yb^{2+}-Ions, wurde aber nach kurzer Zeit farblos gemäß der Reaktion

$$Yb^{2+} + H_2O \longrightarrow Yb^{3+} + OH^- + 1/2\ H_2 \ .$$

Wurde die Oxidation mit Trimethylaminoxid durchgeführt, so fielen fahlgrüne Niederschläge aus, die beim Trocknen hellgrau wurden, und wie die mit Dimethylsulfoxid dargestellten Präparate, jedoch weniger heftig, mit Wasser oder Säuren unter Gasentwicklung und Bildung unbeständiger Yb(II)-Lösungen reagierten.

Röntgenographisch ließ sich weder in den mit Dimethylsulfoxid noch in den mit Trimethylaminoxid dargestellten Präparaten das kubische Ytterbiummonoxid (a = 4,86 Å) nachweisen, wobei die Grenze des röntgenographischen Nachweises bei etwa 5- 10 % liegen dürfte. Dagegen traten auf allen Aufnahmen mit guter Schärfe die Interferenzen des Ytterbiumhydrids, YbH_2, auf. Die Indizierung findet sich in Tabelle 8 , Seite 35 .

2.2.1.5.2. Analyse

Bei den Analysen der mit Dimethylsulfoxid dargestellten Präparate traten ähnliche Probleme auf, wie sie für die Europiumverbindungen beschrieben worden sind. Erschwerend war jedoch, daß ein eventueller YbO-Anteil unter der röntgenographischen Nachweisgrenze liegen mußte. Eine orientierende Oxidationsgradbestimmung mit n/10 Jod-Lösung ergab auch hier Yb(II)-Werte, die über dem als Yb_2O_3 bestimmten Gesamtytterbiumwert lagen. Wie beim Europium reagieren Ytterbiumhydrid und organische Verbindungen als Jodverbraucher. Der hohe Reduktionswert der Präparate ist wohl in erster Linie auf den YbH_2-Anteil zurückzuführen. Der Hydridanteil ließ sich angenähert aus dem bei der sauren Zersetzung freiwerdenden Wasserstoff bestimmen:

$$YbH_2 + 3\ H^+ \longrightarrow Yb^{3+} + 5/2\ H_2 \ .$$

Wie man aus der Gleichung sieht, stammt ein Fünftel des entwickelten Wasserstoffs aus dem Übergang Yb(II) $\longrightarrow$ Yb(III). In dem entweichenden Gas ist auch Methylmercaptan enthalten; dieses löst sich jedoch in der Sperrflüssigkeit des Azotometers, 50 %-iger Kalilauge, unter Salzbildung. Die aus der entwickelten Wasserstoffmenge berechneten Hydridgehalte streuten sehr stark. Bei drei verschiedenen Präparaten wurden 5,5 %, 21,8 % und 35,0 % gefunden. Dabei ist zu berücksichtigen, daß diese Werte obere Grenzwerte sind, da beigemengte andere zweiwertige Ytterbiumverbindungen bei der Oxidation zu Yb(III) gleichfalls Wasserstoff liefern. Doch kann dieser Anteil nicht sehr ins Gewicht fallen, da die entwickelte Wasserstoffmenge nicht wesentlich größer war, als es dem auf Grund des Röntgenbildes abzuschätzendem Hydridanteil entsprach.

Die Metall- und Ammoniakgehalte der Präparate streuten in Abhängigkeit von Art und Anteil der organischen Verbindungen ebenfalls sehr stark. Für vier mit Dimethylsulfoxid als Oxidationsmittel dargestellte Präparate wurden folgende Werte gefunden:

Tabelle 6

Analysenergebnisse von Ytterbiumpräparaten, alle Angaben in %

Präparat	Ytterbium	Ammoniak	Hydrid
1	87,9	1,4	-
2	77,2	-	5,5
3	75,4	2,7	21,8
4	84,4	-	35,o

Mit "-" bezeichnete Positionen wurden nicht bestimmt.

Wie schon eingangs gesagt wurde, ist eine Auswertung der Analysenergebnisse wie bei den Europiumpräparaten hier nicht möglich. Es ist lediglich zu erkennen, daß die metallarmen Präparate 2 und 3 relativ viel organische Verbindungen enthalten müssen. Dabei ist bemerkenswert, daß diese beiden Präparate nur einmal, die anderen beiden hochprozentigen dagegen mehrmals mit NH_3 gewaschen wurden. Die organischen Nebenprodukte scheinen also in flüssigem NH_3 recht gut löslich zu sein.
Der im Vergleich zu den Europiumverbindungen etwas erhöhte NH_3-Gehalt ist wohl darauf zurückzuführen, daß die Ytterbiumpräparate nicht erhitzt wurden. Ein Teil des Ammoniaks dürfte adsorbiert oder als Ammin gebunden vorliegen. Über den Amidgehalt der Präparate läßt sich aus der N-Bestimmung daher nichts sagen.

Zwei Versuche mit Trimethylaminoxid als Oxidationsmittel ergaben ebenfalls keinen Anhaltspunkt für entstandenes YbO. Als Hauptreaktionsprodukt war Yb_2O_3, begleitet von kleinen Anteilen $Yb(NH_2)_2$ und YbH_2, entstanden.
Der Metallgehalt der Präparate entsprach mit 86,8 und 89,1 % recht gut dem theoretischen Ytterbiumgehalt im Yb_2O_3 (87,8 %). Die NH_3-Bestimmung ergab bei dem ersten Präparat 1,1 % .

2.2.1.6. Diskussion der Versuchsergebnisse

Im folgenden soll versucht werden, eine Erklärung für das unterschiedliche Verhalten von Europium und Ytterbium gegenüber den angewandten Oxidationsmitteln und für das Entstehen der organischen Reaktionsprodukte zu geben.

Es sind drei Reaktionen zu unterscheiden:

1. Die Oxidation der Metalle zu Oxiden.
2. Die Hydridbildung durch Zersetzung der Metall-Ammoniak-Lösungen.
3. Die Reaktion der Metalle mit Dimethylsulfoxid unter Spaltung der C-S- und C-H-Bindungen.

1. Die Oxidation der Metalle zu Oxiden

Diese Reaktion tritt stets ein, wenn auch mit verschiedenen Ergebnissen. Dimethylsulfoxid und Trimethylaminoxid sind beides Oxidationsmittel, deren Redoxpotential in der Größenordnung des Paares $2\ J^-/J_2$ (+0,54 V) liegt. Trimethylaminoxid oxidiert Jodid in wässriger Lösung zu Jod, Dimethylsulfoxid in saurer Lösung gemäß der Gleichung

$$(CH_3)_2SO + 2\ H^+ + 2\ J^- \rightleftharpoons (CH_3)_2S + J_2 + H_2O\ .$$

Beide Oxidationsmittel sind also im Hinblick auf die Redoxpaare Eu^{2+}/Eu^{3+} (-0,43 V) und Yb^{2+}/Yb^{3+} (-1,15 V) eigentlich zu stark. Daß es dennoch gelingt, beim Europium das Monoxid in guter Ausbeute zu fällen, beruht auf dessen Schwerlöslichkeit in flüssigem NH_3, die die Weiteroxidation zu Eu_2O_3 verhindert. Beim Ytterbium ist das Redoxpotential jedoch so stark negativ, daß bei der Fällung nur das Oxid des dreiwertigen Metalles gefaßt werden kann. Es kann aber hier nicht entschieden werden, ob bei der Reaktion sofort Yb_2O_3 ausfällt, ob die Reaktion in zwei Stufen unter Weiteroxidation eines intermediären YbO verläuft, oder ob intermediär entstehendes YbO in Yb_2O_3 und Yb disproportioniert, das Oxid ausfällt, und das Metall erneut oxidiert wird.

Versuche, den zweiwertigen Anteil des Ytterbiums in dem ausgefallenen Niederschlag durch unmittelbare Umsetzung mit Silberjodid in flüssigem Ammoniak und anschließender Bestimmung des ausgefallenen Silbers gemäß der Gleichung

$$YbO + AgJ \longrightarrow YbOJ + Ag$$

zu ermitteln, konnten nicht ausgewertet werden, da das anwesende Ytterbiumhydrid ebenfalls reduzierend wirkte:

$$YbH_2 + 5\ AgJ + 2\ NH_3 \longrightarrow YbJ_3 + 5\ Ag + 2\ NH_4J\ .$$

Dessen Berücksichtigung bei der Analyse war aber nicht möglich, da es teilweise unter Wasserstoffentwicklung durch ammonosaure Reaktion zersetzt wurde:

$$YbH_2 + 2\ NH_4J \longrightarrow YbJ_2 + 2\ NH_3 + 2\ H_2\ .$$

2. Die Hydridbildung durch Zersetzung der Metall-Ammoniak-Lösungen

Wie schon im Abschnitt 2.1. erwähnt wurde, zersetzen sich die Metall-Ammoniak-Lösungen unter Amidbildung und Wasserstoffentwicklung:

$$Me^+(NH_3) + e^-(NH_3) + NH_3 \longrightarrow Me^+ + NH_2^- + 1/2\ H_2\ .$$

Während früher angenommen wurde, daß der entwickelte Wasserstoff vollständig entweicht, wies WARSHAWSKY[49] bei der Untersuchung verdünnter Natriumlösungen erstmals auf die Möglichkeit hin, daß ein Teil des Wasserstoffs chemisch gebunden vermutlich als Hydrid zurückbleibt. Der experimentelle Nachweis der Hydridbildung wurde aber nicht erbracht.
Es konnte nun hier am Beispiel des Ytterbiums bewiesen werden, daß der bei der Zersetzung gebildete atomare Wasserstoff mit dem Metall der blauen Lösung unter Hydridbildung reagiert. Löst man Ytterbium in flüssigem Ammoniak und wartet, bis die Lösung vollständig entfärbt ist, was bei ca. -70°C etwa 2 bis 3 Tage dauert, so zeigt das Debyeogramm des hellgrauen Pulvers deutlich die Interferenzen des Ytterbiumhydrids YbH_2, siehe Tabelle 8 , Seite 35 . Das mindestens in äquivalenter

Menge entstandene Amid tritt röntgenographisch nicht in Erscheinung.

Auf Grund dieser beim Arbeiten mit den blauen Metall-Ammoniak-Lösungen praktisch unvermeidbaren Reaktion enthalten alle Präparate röntgenographisch erkennbare Anteile von Hydrid. Während jedoch bei den Versuchen mit Trimethylaminoxid die Hydridbildung nur mit dem aus der Zersetzung der blauen Lösungen stammenden Wasserstoff erfolgt und daher nur gering ist, kann bei Einsatz von Dimethylsulfoxid Hydrid auch noch auf einem anderen Weg gebildet werden.

3. Die Reaktion der Metalle mit Dimethylsulfoxid unter Spaltung der C-S- und C-H-Bindungen

Bei der Oxidation mit Trimethylaminoxid können, abgesehen von der Amid- und Hydridverunreinigung, nur die Oxide gebildet werden. Trotz des etwa gleich starken Oxidationspotentials reagiert Dimethylsulfoxid nicht so eindeutig. Neben der gewünschten Reduktion des Sulfoxids zum Sulfid können stark elektropositive Metalle auch eine Spaltung der C-S- und der C-H-Bindung bewirken. Beim Europium tritt anscheinend besonders die Reduktion an der S-O-Gruppe ein, beim Ytterbium ist es nicht möglich eindeutig festzustellen, ob eine der folgenden Reaktionen (1) - (5) bevorzugt ist:

(1) $CH_3\text{-}S(O)\text{-}CH_3 \xrightarrow[(NH_3)]{Me} CH_3\text{-}S\text{-}CH_3 + MeO/Me_2O_3$

(2) (2) $CH_3\text{-}S\text{-}CH_3 \xrightarrow[(NH_3)]{2\ Me}$ 1. $CH_3\text{-}CH_3 + 2\ CH_3S^- + 2\ Me^+$ 2. $CH_4 + CH_3S^- + MeNH_2 + Me^+$

(3) $CH_3\text{-}S(O)\text{-}CH_3 \xrightarrow[(NH_3)]{2\ Me} CH_3\text{-}S\text{-}O^- + CH_3^- + 2\ Me^+$

(4) $CH_3\text{-}S(O)\text{-}CH_3 \xrightarrow[(NH_3)]{CH_3^-} CH_3\text{-}S(O)\text{-}CH_2^- + CH_4$

(5) $CH_3\text{-}S(O)\text{-}CH_3 \xrightarrow[(NH_3)]{e^-} CH_3\text{-}S(O)\text{-}CH_2^- + H$

zu (1): Diese gewünschte Reaktion tritt bei Europium unter Bildung des Monoxids bevorzugt, beim Ytterbium unter Bildung von Yb_2O_3 in geringerem Maße ein. Als organisches Reaktionsprodukt entsteht Dimethylsulfid, das durch Geruch, Flüchtigkeit und über die Folgereaktion (2) charakterisiert werden konnte. Die Reaktion (1) ist auch bei der Umsetzung von Natrium und Kalium mit reinem Dimethylsulfoxid beobachtet worden[45].

zu (2): Bei dieser Reaktion entstehen Amid und Methylmercaptid. Sie ist im Falle des Europiums von untergeordneter Bedeutung, bei Ytterbium dürfte sie aber stark anteilig sein, da Methylmercaptan durch Geruch, Löslichkeit in Laugen und Fällung als $Hg(SCH_3)_2$ leicht nachgewiesen werden konnte. Methan und Äthan wurden nicht nachgewiesen, eine leichte Gasentwicklung war jedoch bei einigen Versuchen zu beobachten. Diese Spaltung der C-S-Bindung durch in flüssigem Ammoniak gelöste Metalle ist schon mehrfach beobachtet worden [50-52].

zu (3): Die Bildung von Methylsulfenat durch Spaltung der C-S-Bindung ist für die Reaktion von Dimethylsulfoxid mit Natrium und Kalium untersucht worden[45]. Die Reaktion entspricht der Spaltung des Dimethylsulfons unter Bildung von Methylsulfinat[43)44)]. Tritt die Reaktion in flüssigem Ammoniak ein, so ist sofortige Solvolyse des entstehenden CH_3^--Anions zu erwarten[53].

zu (4): Diese Gleichung stellt eine Folgereaktion von (3) dar, und konnte in der erwähnten Arbeit von O'CONNOR und LYNESS[45] durch Alkylierung des entstehenden Anions bestätigt werden. Wegen der Solvolyse des CH_3^--Anions dürfte sie in flüssigem NH_3 unbedeutend sein.
Bemerkenswert an dieser Reaktion ist, daß Dimethylsulfoxid als Säure reagieren kann. Das entstehende Anion ist mesomeriestabilisiert. Entsprechend dieser Gleichung tritt die analoge Reaktion mit allen starken Protonenakzeptoren ein. So bildet das CH_3^--Anion Methan, Amid bildet NH_3 und Hydrid reagiert unter Wasserstoffentwicklung[45)54)].

zu (5): Die Reaktion des solvatisierten Elektrons als Base mit Dimethylsulfoxid führt in Analogie zu Gleichung (4) zur Bildung von Wasserstoff. Im Gegensatz zu der Wasserstoffentwicklung durch Zersetzung der Metall-Ammoniak-Lösungen, ist diese H_2-Entwicklung aber nicht von Amidbildung begleitet. Der hohe Hydridgehalt einiger Ytterbiumpräparate läßt sich damit erklären. Ein Versuch mit Dimethylsulfon und der Ytterbium-Ammoniak-Lösung bestätigt diese Überlegung. Die Methylgruppe dieser Verbindung reagiert gegenüber solvatisierten Elektronen ebenfalls als Säure, und es entsteht Wasserstoff. Der aus dieser Lösung erhaltene Niederschlag zeigte im Debyeogramm nur die Linien des Ytterbiumhydrids, und zwar in außerordentlicher Schärfe. Gegenüber den sonst bei Sulfonen möglichen Reaktionen (3) und (4) ist (5) in flüssigem Ammoniak offenbar besonders stark begünstigt.

Es ist verschiedentlich auf die Reaktionen von Natrium und Kalium mit reinem Dimethylsulfoxid und in Mischungen mit Tetrahydrofuran hingewiesen worden. Diese Reaktionen lassen sich dahingehend zusammenfassen, daß Natrium zum großen Teil nach (1) reagiert, sonst nach (2), (3) und (4). Das elektropositivere Kalium reagiert in viel geringerem Maße nach (1), sondern bevorzugt nach (3) und (4). Die in flüssigem Ammoniak wichtige Reaktion (5) tritt natürlich bei der Umsetzung zwischen den reinen Komponenten nicht ein.
Es ist sehr wahrscheinlich, daß der verschiedene Reaktionsverlauf bei Europium und Ytterbium in ähnlicher Weise auf dem Unterschied der Redoxpotentiale beruht. Europium reagiert ähnlich wie Natrium vorwiegend nach (1), bei Ytterbium ist jedoch keine eindeutig bevorzugte Reaktion zu erkennen.

2.2.1.7. Europiumhydrid und Ytterbiumhydrid

Die folgenden zwei Tabellen bringen die Indizierungen und Gitterkonstanten der Hydride EuH_2 und YbH_2.

Tabelle 7

EuH_2: $PbCl_2$-Typ, Raumgruppe Pnma
rhombisch, a = 6,26$_9$ Å, b = 3,81$_7$ Å, c = 7,22$_9$ Å
$Co_{K\alpha}$-Strahlung

Int.	2 ϑ	ϑ	$\sin^2\vartheta \cdot 10^3$ gef.	$\sin^2\vartheta \cdot 10^3$ ber.	hkl	EuO
s	31,0	15,5	71,4	70,3	011	
sst	33,4	16,7	82,6	81,6/81,7	200/102	
sst	35,3	17,65	91,9	90,7	111	111
st	41,0	20,5	122,6	-	-	200
m	46,0	23,0	152,7	151,9	211	
ms	52,2	26,1	193,5	192,3	013	
s	55,0	27,5	213,2	212,7	113	
s	56,0	28,0	220,4	220,0	020	
st	59,2	29,6	244,0	244,9/245,3	302/004	220
ms	60,5	30,25	253,7	253,9	311	
ms	63,2	31,6	274,6	273,9	213	
mst	66,7	33,35	302,2	301,6/301,7	220/122	
ss	69,8	34,9	327,4	326,4/326,9	400/204	
mst	70,5	35,25	333,1	-	-	311
m	74,1	37,05	363,0	-	-	222
ss	78,0	39,0	396,0	396,7	411	
s	85,2	42,6	458,2	458,7	115	
s	85,9	42,95	464,2	464,9/465,3	322/024	
s	88,1	44,05	483,3	-	-	400
ss	92,1	46,05	518,3	518,7/519,7	413/215	
ss	93,5	46,75	530,5	530,7	131	
s	95,2	47,6	545,3	546,4/546,9	420/224	
st	98,3	49,15	572,1	571,3/571,7	502/404	331
st	102,0	51,0	604,0	-	-	420
ss	104,0	52,0	621,0	621,8	315	
st	116,8	58,4	725,4	-	-	422
st	125,5	62,75	790,4	791,3/791,7	522/424	
st	129,0	64,5	814,7	-	-	511/333

Die Gitterkonstanten für EuH_2 sind bisher in der Literatur nicht bekannt, ein Vergleich ist nur mit den von WARF und KORST bestimmten Werten für EuD_2 möglich[55]:

EuD_2: a = 6,21 Å, b = 3,77 Å, c = 7,16 Å
EuH_2: a = $6,26_9$ Å, b = $3,81_7$ Å, c = $7,22_9$ Å

Wie man sieht, sind die Werte für das Hydrid größer als die für das Deuterid. Das Gleiche gilt auch für das Ytterbium.

Tabelle 8

YbH_2: $PbCl_2$-Typ, Raumgruppe Pnma
rhombisch, a = $5,89_5$ Å, b = $3,57_5$ Å, c = $6,79_2$ Å
$Cu_{K\alpha}$-Strahlung

Int.	2 ϑ	ϑ	$\sin^2\vartheta \cdot 10^3$ gef.	$\sin^2\vartheta \cdot 10^3$ ber.	hkl
mst	28,4	14,2	6o,2	59,4	011
st	3o,7	15,35	7o,1	68,4/68,6	200/102
st	32,5	16,25	78,3	78,5	111
mst	42,o	21,o	128,4	127,8	211
m	47,7	23,85	163,5	162,5	013
m	5o,3	25,15	18o,6	179,6	113
m	51,2	25,6	186,7	186,o	020
mst	54,1	27,o5	2o6,8	2o5,4/2o6,o	302/004
mst	55,1	27,55	213,9	213,3	311
ss	56,4	28,2	223,3	223,1	104
mst	57,6	28,8	232,1	23o,9	213
st	6o,7	3o,35	255,3	254,4/254,6	220/122
mst	63,2	31,6	274,6	273,6/274,4	400/204
ms	68,5	34,25	316,7	316,4	313
ms	7o,5	35,25	333,1	333,o	411
st	76,8	38,4	385,8	385,6	115
st	77,3	38,65	39o,1	391,4/392,o	322/024
ss	79,4	39,7	4o8,o	4o9,1	124
mst	82,5	41,25	434,1	436,1/436,9	413/215
m	83,9	41,95	446,8	448,5	131

Fortsetzung Tabelle 8:

Int.	2 ϑ	ϑ	$\sin^2\vartheta \cdot 10^3$ gef.	$\sin^2\vartheta \cdot 10^3$ ber.	hkl
mst	85,4	42,7	459,9	459,6/460,4	420/224
mst	87,6	43,8	479,1	479,0/479,6	502/404
mst	88,2	44,1	484,3	486,9/486,9	230/511
ms	89,8	44,9	498,3	499,8	231
mst	92,5	46,25	521,8	522,4	315
s	94,0	47,0	534,9	531,9/534,5	206/033
ss	95,8	47,9	550,5	551,6	133
m	99,5	49,75	582,6	585,3	331
m	101,6	50,8	600,5	602,9	233
m	103,4	51,7	615,9	615,6/617,4	600/306
st	109,0	54,5	662,8	665,0/665,6	522/424
.					
.					
.					
(es folgen noch ca. 15 weitere Linien)					

Die hier erhaltenen Gitterkonstanten stehen in guter Übereinstimmung mit den Literaturwerten:

YbH_2: $a = 5{,}90$ Å, $b = 3{,}57_9$ Å, $c = 6{,}77$ Å [40]

$a = 5{,}90_5$ Å, $b = 3{,}56_1$ Å, $c = 6{,}79_0$ Å [56]

YbD_2: $a = 5{,}86_1$ Å, $b = 3{,}55_4$ Å, $c = 6{,}75_8$ Å [56]

Zum Vergleich sind auch die Werte für YbD_2 mit angegeben.

In der folgenden Tabelle sind die Gitterkonstanten für EuH_2 und YbH_2 zusammen mit denen der Erdalkalihydride[57] nach steigenden Werten aufgeführt. Dieser Gang entspricht recht gut der zunehmenden Größe der Ionenradien.

Tabelle 9

Hydrid	a[Å]	b[Å]	c[Å]	Radius des Me(II)-Ions [Å] x)
YbH_2	$5,90_5$	$3,56_1$	$6,79_0$	0,93
CaH_2	$5,93_6$	$3,60_0$	$6,83_8$	0,99
EuH_2	$6,26_9$	$3,81_7$	$7,22_9$	1,09
SrH_2	$6,36_4$	$3,87_5$	$7,34_3$	1,12
BaH_2	$6,78_8$	$4,16_7$	$7,82_9$	1,34

x) Ionenradien nach AHRENS (Ca, Sr, Ba) und ZACHARIASEN (Eu, Yb) [58].

2.2.1.8. Europiumnitrid und Ytterbiumnitrid

Bei den Versuchen, die Hydridbildung als Nebenreaktion der Zersetzung der Metall-Ammoniak-Lösungen nachzuweisen, wurde eine interessante Reaktion beobachtet.
Wie bekannt, läßt sich durch ausreichend schnelles Abdampfen des Lösungsmittels aus den Metall-Ammoniak-Lösungen fast reines Metall abscheiden. Evakuiert man jedoch die Apparatur in dem Moment, in dem die kupfer-gold-farbene Metall-Ammoniak-Phase trocken und an einzelnen Stellen durch reines Metall schon grau wird, so tritt in heftiger exothermer Reaktion Nitridbildung ein. Die Debyeogramme der fast schwarzen Rückstände zeigen meist in vorzüglicher Schärfe die Linien der im NaCl-Gitter kristallisierenden Nitride EuN und YbN, siehe dazu die Indizierungen in den folgenden Tabellen 1o und 11 .

Tabelle 1o

EuN: NaCl-Typ, Raumgruppe Fm3m
kubisch, $a = 5{,}01_1$ Å
$Co_{K\alpha}$-Strahlung
Literaturwerte: $a = 5{,}00_7$ Å [59], $a = 5{,}01_4$ Å [6o]
$a = 5{,}01_9$ Å [61]

Int.	2 θ	θ	$\sin^2\theta \cdot 10^3$ gef.	$\sin^2\theta \cdot 10^3$ ber.	hkl
sst	36,4	18,2	97,6	95,7	111
sst	42,o	21,o	128,4	127,6	200
sst	6o,7	3o,35	255,3	255,3	220
st	72,6	36,3	35o,5	351,o	311
m	76,4	38,2	382,4	382,9	222
s	91,2	45,6	51o,5	51o,6	400
st	1o2,2	51,1	6o5,7	6o6,3	331
st	1o6,o	53,o	637,8	638,2	420
st	122,o	61,o	765,o	765,8	422
st	136,o	68,o	859,7	861,5	511/333

Tabelle 11

YbN: NaCl-Typ, Raumgruppe Fm3m
kubisch, $a = 4{,}78_6$ Å
$Cu_{K\alpha}$-Strahlung
Literaturwerte: $a = 4{,}78_6$ Å [6o], $a = 4{,}78_5$ Å [59]

Int.	2 θ	θ	$\sin^2\theta \cdot 10^3$ gef.	$\sin^2\theta \cdot 10^3$ ber.	hkl
sst	32,7	16,35	79,2	77,9	111
sst	37,8	18,9	1o4,9	1o3,8	200
sst	54,3	27,15	2o8,2	2o7,6	220
sst	64,7	32,35	286,3	285,5	311

Fortsetzung Tabelle 11 :

Int.	2 ϑ	ϑ	$\sin^2\vartheta \cdot 10^3$ gef.	$\sin^2\vartheta \cdot 10^3$ ber.	hkl
mst	67,9	33,95	311,9	311,4	222
m	8o,2	4o,1	414,9	415,2	400
mst	89,2	44,6	493,o	493,1	331
st	92,2	46,1	519,2	519,o	420
st	1o4,1	52,o5	621,9	622,8	422
st	113,5	56,75	699,4	7oo,7	511/333
(mst	131,2	65,6	829,3	83o,4	440)
(sst	144,5	72,25	9o7,1	9o8,2	531)
(sst	149,7	74,85	931,7	934,2	600/442)

Es ist bemerkenswert, daß die Nitridbildung bei Ytterbium spontan schon bei Zimmertemperatur einsetzt und bei Europium nur einer geringen lokalen Erwärmung bedarf. Die Umsetzung von kompaktem Metall mit Ammoniak zu Nitrid erfolgt normalerweise erst bei wesentlich höherer Temperatur[6o]. Das durch die schnelle Evakuierung plötzlich freiwerdende sehr fein verteilte Metall ist anscheinend so reaktionsfähig, daß es mit dem in der Umgebung noch vorhandenen NH_3 schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Nitridbildung reagiert.

Da bei der Gesamtreaktion

$$Yb + NH_3 \longrightarrow YbN + 3/2\ H_2$$

Wasserstoff frei wird, sind auf allen Debyeogrammen auch die Linien der Hydride zu erkennen. Der Hydridanteil ist unterschiedlich, beim Einsatz kleiner Metallmengen ist er sehr gering und liegt an der Grenze des röntgenographischen Nachweises. Erfolgt das Abdampfen des Ammoniaks aber im Wasserstoffstrom, oder wird zum Zeitpunkt der Reaktion oder kurz danach Wasserstoff in die Apparatur eingelassen, so nimmt der Hydridanteil außerordentlich stark zu. Beim Einsatz größerer Metallmengen ist kein metallfreies Produkt

mehr zu erhalten.

Während die Versuche mit Europium nur zum Vergleich gemacht und die Präparate nicht analysiert wurden, ergab die Analyse eines in Gegenwart von Wasserstoff dargestellten Ytterbiumpräparates, in dem die Nitridphase eine etwas größere Gitterkonstante hatte , folgende Werte:

1. Gesamtmetallgehalt (gravimetrisch ermittelt): 94,1 % Yb .
2. Volumetrische Wasserstoffbestimmung: der gefundene Wert entspricht 44,7 % YbH_2, d.h. 47,o % des Ytterbiums liegen als Yb(II) vor.
3. Magnetische Messung: Der Anteil des dreiwertigen Ytterbiums am Gesamtmetallgehalt beträgt ca. 53 % .
4. NH_3-Bestimmung nach Kjeldahl: 2,6 % N $\hat{=}$ 34,8 % YbN. Von dem dreiwertigen Ytterbium (siehe 3.) entfallen somit 64,7 % auf das Nitrid.

Die Analysen geben keine Auskunft darüber, in welcher Form die restlichen 35,3 % des dreiwertigen Ytterbiums (19,5 % des Gesamtytterbiums) vorliegen.
Ein Fehler in der Stickstoffbestimmung kann ausgeschlossen werden. Die massenspektrometrische Untersuchung des bei der Auflösung des Präparates in Säuren entwickelten Wasserstoffs ergab, daß dieser keine Fremdgase enthielt. Damit ist sichergestellt, daß bei der Auflösung keine Stickstoffverluste eingetreten sind.
Der fehlende Anteil des dreiwertigen Ytterbiums kann also wohl nur am Sauerstoff gebunden sein. Dem entspricht, daß auf dem Debyeogramm die stärksten Linien des kubischen Yb_2O_3 zu erkennen sind, allerdings nur mit sehr geringer Intensität. Darüber hinaus ist mit der folgenden Möglichkeit zu rechnen. Es ist bekannt, daß bei den Übergangsmetallen und den Metallen der Seltenen Erden, z.B. Samarium, Me-N-O-Phasen auftreten können. Der dem Sauerstoffgehalt in diesen Phasen entsprechende Metallgehalt hat zwar formal die Oxidationsstufe +2 , doch besitzen solche Phasen elektrische Leitfähigkeit . Diese ist darauf zurückzuführen, daß im

Gitter Me^{3+}-Ionen, wie im Nitrid, und freie Elektronen vorliegen[42)62)].

Für die Existenz einer Yb-N-O-Phase in dem analysierten Präparat spricht der schon erwähnte Befund, daß die Gitterkonstante der kubischen Nitridphase gegenüber dem reinen Nitrid ($a = 4{,}78_6$ Å) einen deutlich größeren Wert, nämlich $a = 4{,}80_4$ Å, besitzt; siehe dazu die Indizierung in der folgenden Tabelle.

Tabelle 12

Yb-N-O: NaCl-Typ, Raumgruppe Fm3m
kubisch, $a = 4{,}80_4$ Å
$Cu_{K\alpha}$-Strahlung

Int.	2ϑ	ϑ	$\sin^2\vartheta \cdot 10^3$ gef.	$\sin^2\vartheta \cdot 10^3$ ber.	hkl
sst	32,5	16,25	78,3	77,3	111
st	37,7	18,85	1o4,4	1o3,o	200
sst	54,o	27,o	2o6,1	2o6,o	220
sst	64,4	32,2	284,o	283,3	311
m	67,6	33,8	3o9,5	3o9,o	222
ms	79,8	39,9	411,5	412,o	400
mst	88,7	44,35	488,6	489,3	331
st	91,8	45,9	515,7	515,o	420
st	1o3,5	51,75	616,7	618,o	422
st	112,9	56,45	694,6	695,3	511/333
(m	13o,4	65,2	824,1	824,o	440)
(sst	143,7	71,85	9o2,9	9o1,3	531)
(sst	149,3	74,65	929,9	927,o	600/442)

Für YbO ist von ACHARD und TSOUCARIS[21)] der Wert a = 4,86 Å angegeben worden. Nimmt man eine lückenlose Mischkristallreihe zwischen den beiden kubischen Phasen YbN und YbO, sowie Gültigkeit der Vegardschen Regel für den Gang der Gitterkonstanten an, so läßt sich aus dem gefundenen a-Wert der

Oxidanteil in der hier auftretenden Phase zu etwa 25 % abschätzen.
Das Ytterbium des Oxid-Anteiles in der Yb-N-O-Phase zeigt den Magnetismus der dreiwertigen Ytterbiumionen. Wegen der freien Elektronen reagiert es bei der Umsetzung mit Wasser aber wie Ytterbium(II). Dadurch wird der bei der Analyse als Hydrid berechnete Wert etwas zu hoch.

2.2.2. Peroxide - Versuche zur Darstellung von EuO_2, YbO_2 und BeO_2

2.2.2.1. Allgemeines über die Versuche zur Darstellung von EuO_2 und YbO_2

Im Abschnitt 2.2.1.2. wurde bei der Besprechung der Oxidationsmittel darauf hingewiesen, daß sich Sauerstoff nicht zur Darstellung niederer Oxide eignet. Es ist seit langem bekannt, daß der Umsatz von Sauerstoff mit in flüssigem Ammoniak gelösten Alkali- und Erdalkalimetallen zu Peroxiden führt[10]. Die Isolierung reiner Präparate gelingt jedoch nicht, da stets Gemische von normalem Oxid und Peroxid - bei den Alkalimetallen auch Hyperoxide vom Typ MeO_2 - entstehen.

Die Bildung des Peroxids beruht auf einer Reduktion des molekularen Sauerstoffs zum Peroxid-Anion durch die in der Lösung vorhandenen solvatisierten Elektronen gemäß der Gleichung

$$O_2 + 2\,e^- \longrightarrow O_2^{2-} .$$

Das Peroxid fällt dann beim Uberschreiten des Löslichkeitsproduktes aus. Das stets beigemengte normale Oxid entsteht durch Sekundärreaktionen wie Zerfall des Peroxids unter Sauerstoffabgabe oder weitere Reduktion des O_2^{2-}-Ions zum O^{2-}-Ion.

Die Tatsache, daß Europium und Ytterbium in den Metall-Ammoniak-Lösungen zweiwertige Ionen bilden, und die große Ähnlichkeit im chemischen Verhalten der zweiwertigen Verbindungen dieser beiden Metalle mit denen des Strontiums und des Calciums, ließen es möglich erscheinen, durch direkte Umsetzung der Metall-Ammoniak-Lösungen mit Sauerstoff die bisher unbekannten Peroxide EuO_2 und YbO_2 zu erhalten.

2.2.2.2._ Die Umsetzungen

Zur Durchführung der Versuche diente die in Abbildung 2 (S.81) gezeigte Apparatur. Durch ein von oben eingeführtes bis zum Boden reichendes Rohr wurde Sauerstoff in die Lösung eingeleitet, wobei durch gleichzeitiges Anlegen eines schwachen Vakuums der Gasstrom kontrolliert werden konnte. Nach wenigen Minuten trat Entfärbung der Lösung ein, und es fiel ein Niederschlag aus. Anschließend wurde das Ammoniak im Sauerstoffstrom abgedampft und der pulvrige Rückstand in Ampullen und Markröhrchen abgefüllt.
Die Präparate zeigten ein starkes Oxidationsvermögen. Eine qualitative Prüfung mit $TiOSO_4$-Lösung wies durch Bildung des intensiv orangeroten $Ti(O_2)^{2+}$-Ions daraufhin, daß Peroxid entstanden war.
Während die Europiumpräparate hellbeige-hellviolett aussahen, hatten die Ytterbiumpräparate einen hellgrauen Farbton. Bei trockenen Erhitzen gaben die Präparate Sauerstoff ab. Mit Wasser trat keine sichtbare Reaktion ein, die Auflösung in verdünnten Säuren war jedoch von heftiger Gasentwicklung begleitet.

2.2.2.3._ Die Analysen

Die Analysen wurden bei den Europium- und Ytterbiumpräparaten analog wie folgt durchgeführt:

1. Der Gesamtmetallgehalt wurde durch Verglühen der Substanz oder des aus der Lösung gefällten Metallhydroxids als Me_2O_3 ermittelt.

2. Zur Oxidationsgradbestimmung wurde die Substanz in Kaliumjodidlösung gegeben, angesäuert, und das gemäß den Gleichungen

(a) $O_2^{2-} + 2\ J^- + 4\ H^+ \longrightarrow J_2 + 2\ H_2O$

(b) $Me^{2+} + 1/2\ J_2 \longrightarrow Me^{3+} + J^-$

(c) $MeO_2 + J^- + 4\ H^+ \longrightarrow Me^{3+} + 1/2\ J_2 + 2\ H_2O$

entstandene Jod mit n/1o $Na_2S_2O_3$-Lösung titriert.

3. Die Ammoniakbestimmung erfolgte wie üblich nach Kjeldahl.

2.2.2.3.1. EuO_2

Für die Analysen standen zwei Präparate zur Verfügung. Um die Beständigkeit des Peroxids abzuschätzen, wurden die Oxidationsgradbestimmungen nach mehreren Tagen wiederholt. In der folgenden Tabelle 13 sind die Analysenergebnisse zusammengestellt.

Tabelle 13

Analysenergebnisse von Europiumperoxid-Präparaten

Präp.	% EuO_2 jodometr.	% Eu (gesamt)	% NH_3	O : Eu-Verhältnis im Präparat	Tag d. Analyse x)
1a	5o,1	8o,8	3,1	1,89	1
1b	46,9	81,4	-	-	3
1c	45,3	-	-	-	6
2a	46,4	83,4	o,4	1,84	1
2b	29,6	-	-	-	2
2c	23,1	84,7	-	-	5

x) Als 1. Tag gilt der Tag der Darstellung des Präparates

Der Anteil des Peroxids, wie er sich aus der jodometrischen Bestimmung ergibt, ist in den frisch dargestellten Präparaten mit ca. 5o % überraschend hoch. Dabei ist zu berücksichtigen, daß die aus der ausgeschiedenen Jodmenge errechneten Werte der Spalte 2 sicher noch zu niedrig sind, wie aus Folgendem zu ersehen ist.
Setzt man die Differenz aus dem analytisch gefundenen Europium- und Ammoniakgehalt gegenüber 1oo % als Sauerstoff an, so erhält man für das O:Eu-Verhältnis in den beiden Präparaten die in Spalte 5 aufgeführten Werte. Das Verhältnis O : Eu = 1,89 bei dem Präparat 1 entspricht einer Zusammensetzung von 78 Mol% EuO_2 und 22 Mol% $EuO_{1,5}$ in dem Reaktionsprodukt, ein Verhältnis von O : Eu von 1,84 bei Präparat 2 einer Zusammensetzung von 68 Mol% EuO_2 und 32 Mol% $EuO_{1,5}$. Das O : Eu-Verhältnis und damit der Anteil des EuO_2 in dem Gemisch läßt sich allerdings aus dem analytisch gefundenen Metallwert nicht sehr genau bestimmen, da ein Fehler von o,5 % in der Europium-Bestimmung schon eine Änderung im EuO_2-Gehalt von ca. 1o % ergibt. Trotz dieser Fehlermöglichkeit kann man mit Sicherheit sagen, daß der tatsächliche EuO_2-Gehalt noch über 5o % liegen muß.

Da die jodometrische Peroxidbestimmung nach dem Vorangehenden offenbar zu niedrige Werte ergibt, müssen in dem Präparat außerdem noch Verbindungen enthalten sein, die reduzierend und damit Jod verbrauchend wirken. In Frage kommen andere Europium(II)-Verbindungen, die als Nebenprodukte entstehen, wie $Eu(NH_2)_2$ oder EuO, und die nach Gleichung (b) Jod verbrauchen. Die Bildung von EuH_2, das bei der Selbstzersetzung der Lösungen auftritt (s.S. 3o), ist in Gegenwart von Sauerstoff wenig wahrscheinlich. Jedoch würden schon Spuren davon die jodometrische Bestimmung stark beeinflussen, da 1 EuH_2 5 Äquivalente Jod verbraucht. Geringe Verunreinigungen der Präparate durch $Eu(NH_2)_2$ oder EuO wirken sich auf den Gesamteuropiumgehalt kaum aus (s. dazu Tabelle 3, S. 22).

Das Ammoniak hat offensichtlich eine stabilisierende Wirkung. Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, zersetzt sich das NH_3-arme Präparat 2 wesentlich schneller als das Präparat 1 mit

3,1 % NH_3. Trotz der erkennbaren Zersetzung im Verlaufe weniger Tage zeigten beide Präparate noch nach einigen Monaten deutliche Peroxidreaktionen.
Aus zwei Beobachtungen ergibt sich, daß das Ammoniak weitgehend nur adsorbiert oder als Solvat und nicht chemisch gebunden als Amid vorliegt:

1. Das Präparat 1 wurde unmittelbar nach dem Abdampfen des Ammoniaks abgefüllt, während bei Präparat 2 anschließend noch etwa eine Stunde Sauerstoff über das Präparat zur Verdrängung des Ammoniaks aus der Apparatur geleitet wurde.
2. Die Europiumgehalte im EuO_2, Eu_2O_3 und $Eu(NH_2)_2$ betragen 82,6 %, 86,4 % und 82,6 %. Würde das in Präparat 1 gefundene NH_3 überwiegend von Amid herrühren, so müßte der Europiumgehalt höher und etwa wie in Präparat 2 sein. Berechnet man den Eu-Gehalt des Präparates 1 auf das NH_3-freie Produkt, so ergibt sich tatsächlich auch in guter Übereinstimmung mit 2 ein Wert von 83,7 % Europium.

2.2.2.3.2. YbO_2

Es wurden zwei Präparate analysiert. Bei einem wurde die Oxidationsgradbestimmung nach einigen Tagen wiederholt. Die gefundenen Werte bringt Tabelle 14 .

Tabelle 14

Analysenergebnisse von Ytterbiumperoxid-Präparaten

Präp.	% YbO_2 jodometr.	% Yb gesamt	% NH_3	O : Yb-Verhältnis	Tag d. Analyse
1	36,1	84,1	-	-	3
2a	48,6	83,3	3,2	1,75	1
2b	44,3	-	-	-	4

Aus den Werten geht hervor, daß in dem am gleichen Tag analysierten Präparat der Gehalt an YbO_2 bei ca. 5o % liegt. Auch hier dürfte aus den gleichen Gründen wie bei Europiumperoxid der tatsächliche YbO_2-Gehalt sogar noch höher liegen. Die Ursache für den geringeren Peroxidgehalt des Präparates 1 wird eine teilweise Zersetzung sein, da das Präparat nicht wie in allen anderen Fällen im Kühlschrank (ca. $-5^{\circ}C$), sondern bei Zimmertemperatur aufbewahrt wurde. Wie ein Vergleich der Analysen von 2a und 2b erkennen läßt, ist die Zersetzungsgeschwindigkeit bei tieferer Temperatur wesentlich geringer, sie entspricht etwa der der Europiumverbindungen. Eine Probe dieses Präparates zeigte noch nach Monaten deutliche Peroxidreaktionen.

Daß das Ammoniak zum größten Teil nicht chemisch gebunden ist, ergibt sich wie bei den Europiumpräparaten aus dem zu niedrigen Metallgehalt, denn die Ytterbiumwerte für YbO_2, Yb_2O_3 und $Yb(NH_2)_2$ betragen 84,4 %, 87,8 % und 84,4 %.

2.2.2.4. Röntgenographische Untersuchung

Da die Fällung der Peroxide schnell und bei tiefer Temperatur durchgeführt wurde, waren keine gut kristallisierten Verbindungen zu erwarten. Die Debyeogramme waren deshalb bei starker Untergrundschwärzung linienarm und die Interferenzen nicht besonders scharf ausgeprägt. Die Auswertung ist daher unsicher.
Auf der Aufnahme des Ytterbiumpräparates waren neben einigen Linien, die dem Oxid Yb_2O_3 zugeordnet werden konnten, noch drei Linien zu erkennen, die sich tetragonal mit a = 3,47 Å, c = 5,59 Å und dem Achsenverhältnis c/a = 1,61 indizieren ließen, siehe dazu die folgende Tabelle 15 .

Tabelle 15

YbO_2: CaC_2-Typ, Raumgruppe I4/mm
tetragonal, a = 3,47 Å, c = 5,59 Å, c/a = 1,61
$Cu_{K\alpha}$-Strahlung

Int.	2 ϑ	ϑ	$\sin^2\vartheta \cdot 10^3$ gef.	$\sin^2\vartheta \cdot 10^3$ ber.	hkl
m	30,3	15,15	68,3	68,3	101
st	32,0	16,0	76,0	76,0	002
ss	36,9	18,45	99,9	98,6	110

Die gefundenen Werte passen recht gut in die Reihe der Gitterkonstanten der im CaC_2-Typ kristallisierenden Peroxide von Calcium, Strontium und Barium hinein. Wie das Ytterbiumhydrid besitzt auch das Peroxid etwas kleinere Gitterkonstanten als die entsprechende Calciumverbindung. Gitterkonstanten der Peroxide der Erdalkalimetalle Ca, Sr, Ba :

CaO_2: a = 3,54 Å , c = 5,91 Å , c/a = 1,67 [63]

SrO_2: a = $3,56_8$ Å , c = $6,61_6$ Å , c/a = $1,85_4$ [63]

BaO_2: a = $3,81_6$ Å , c = $6,85_1$ Å , c/a = $1,79_5$ [63]

Eine Auswertung der Aufnahme des Europiumpräparates war nicht möglich, da die wenigen schwachen Linien mit Linien von EuO und Eu_2O_3 zusammenfielen.

2.2.2.5. Versuche zur Darstellung von BeO_2

Die Beständigkeit der Peroxide der Erdalkalimetalle nimmt parallel mit dem Anwachsen des elektropositiven Charakters von Magnesium zum Barium hin zu. Vom Magnesium ist nur $MgO_2 \cdot 8\ H_2O$ darstellbar, CaO_2 läßt sich durch Entwässern

des Hydrates gewinnen, SrO_2 ist durch direkte Reaktion von SrO mit Sauerstoff unter Druck zu erhalten, und BaO_2 bildet sich spontan beim Erhitzen von BaO an der Luft.

Dieser Reihenfolge der Beständigkeit entspricht der Anteil an Peroxid neben gewöhnlichem Oxid bei der Reaktion von Sauerstoff mit den Lösungen der Metalle in flüssigem Ammoniak[5]. Die Ausbeute an BaO_2 beträgt 37 %, an SrO_2 2o % und an CaO_2 nur noch 12 %; MgO_2 wurde nur qualitativ nachgewiesen. Nach den erfolgreichen Versuchen zur Darstellung von EuO_2 und YbO_2 war es interessant zu versuchen, ob auf diese Weise auch das bisher unbekannte Peroxid BeO_2 zugänglich ist.

2.2.2.5.1. Herstellung und Oxidation einer Lösung von Beryllium in flüssigem Ammoniak

Eine Lösung von Beryllium in flüssigem Ammoniak erhält man durch Elektrolyse einer NH_4J-Lösung zwischen einer Be-Anode und einer Pt-Kathode (s. 2.1.). Nach Beendigung der kathodischen Wasserstoffentwicklung verdichtet sich der vorher nur sehr schwache blaue Belag an der Kathode schnell und bildet in der Nähe der Elektrode eine blaue Lösung. Nach längerer Elektrolysedauer wird eine tiefdunkelblaue Färbung erreicht, wobei die Konzentration so hoch werden kann, daß am oberen Flüssigkeitsrand Metallabscheidung eintritt. Es entstehen dann kupferfarbene Ammoniakate. Diese können durch zusätzlich aufkondensiertes NH_3 wieder in Lösung gebracht werden. Gleichzeitig beginnt aber schon die Zersetzung der Lösung unter Wasserstoffentwicklung und Abscheidung weißer Flocken von Berylliumamid.

Als Versuchsanordnung zur Oxidation diente die auf Seite 81 beschriebene Apparatur. Da die Be-NH_3-Lösung leicht zersetzlich ist, wurde nicht erst eine konzentrierte Lösung hergestellt und dann Sauerstoff eingeleitet; sondern es wurde elektrolysiert, während durch ein bis zum Boden des Gefäßes reichendes Rohr Sauerstoff durch die Lösung perlte.

Die Reaktionsdauer betrug 1-2 Stunden. Nach Abstellen von Strom und Sauerstoff wurde das NH_3 abgedampft und der leicht grau gefärbte Rückstand ohne weitere Operationen direkt auf seinen Peroxidgehalt hin untersucht. Eine Isolierung wäre nicht sinnvoll gewesen, da zu erwarten war, daß eventuell entstandenes Peroxid außerordentlich instabil sein würde.

2.2.2.5.2. Analyse

Zur Ermittlung des Peroxidgehaltes wurde der Rückstand in KJ-Lösung aufgeschlämmt, nach einigen Minuten leicht angesäuert und das entstandene Jod mit n/1o $Na_2S_2O_3$-Lösung titriert.
Es waren drei Versuche gemacht worden. Der Versuch 1 ergab bei der jodometrischen Bestimmung, daß Peroxid in Spuren entstanden war. Versuch 2 wurde für einen qualitativen Nachweis mit $TiOSO_4$ verwendet. Es trat intensiv die orangerote Farbe des $(Ti(O_2))SO_4$ hervor. Versuch 3 ergab bei einer isolierten Probe eine Peroxidausbeute von ca. 1 % (bezogen auf anodisch gelöstes Beryllium). Berücksichtigt man, daß das instabile Peroxid bis zum Zeitpunkt der Analyse vermutlich schon weitgehend zerfallen ist (allein das Abdampfen des Ammoniaks dauert etwa eine Stunde), so dürfte die Ausbeute in dem frisch dargestellten Präparat höher als 1 % sein.

Durch diese Versuche ist die Existenz des Berylliumperoxids erstmalig nachgewiesen.

2.2.3. Zusammenfassung - Oxide und Peroxide

1. Die Reaktion der blauen Lösungen von Europium und Ytterbium in flüssigem Ammoniak mit Dimethylsulfoxid und Trimethylaminoxid verläuft bei den beiden Metallen in verschiedenartiger Weise.

2. Die Oxidation der Europiumlösung ergibt als Hauptprodukt das Peroxid EuO_2. In kleineren Anteilen entstehen Eu_2O_3, EuO_2 und bei Anwesenheit von Dimethylsulfoxid organische Peroxoprodukte, wobei der Hydridanteil deutlich zunimmt. Dies läßt sich auf Grund der verschiedenen Reaktionsmöglichkeiten von Dimethylsulfoxid mit den in flüssigem Ammoniak gelösten Metallen erklären. Sein starkes Bestreben auf O^{2-} reagiert das mit Dimethylsulfoxid dargestellte EuO mit den im Präparat enthaltenen organischen Bruchstücken zu Eu_2O_3.

3. Bei der Oxidation des Ytterbiums ergibt sich kein Anhaltspunkt für die Bildung von YbO. In Vergleich zu den Versuchen mit Europium macht sich hier die Hydridbildung stärker bemerkbar.

4. Beim europan Erwärmen der nach den Lösungen der Ammoniakate gerade benutzten verdünnten Metall-NH_3-Phase entstehen in geringer, stark exothermer Reaktion die Nitride EuN und YbN. Da bei der Reaktion der feinstverteilten Metalle mit den in der Lösung vorhandenen NH_3 dasselbe Produkt frei wird, enthalten die Präparate stets Hydrid. Die chemische und röntgenographische Analyse läßt bei einem Präparat die Bildung einer Yb-N-O-Phase wahrscheinlich sein.

5. Die Reaktion der Lösungen von Europium und Ytterbium in flüssigem Ammoniak mit molekularem Sauerstoff führt wie bei den Alkali- und Erdalkalimetallen zu Oxiden und Peroxiden.
Die Peroxide EuO_2 und YbO_2 entstehen in der neuen Ammoniakate von ca. 50 % und sind überraschend beständig, die Zersetzung in Luft einiger Tage bei Zimmertemperatur feststellbar.

6. Bei der Oxidation der Lösung von Beryllium in flüssigem Ammoniak mit Sauerstoff läßt sich Berylliumperoxid, BeO_2, nachweisen. Es entsteht neben dem normalen Oxid in geringer Ausbeute.

2.3. Halogenide

Die Darstellung wasserfreier Halogenide ist in vielen Fällen eine schwierige Aufgabe und häufig mit erheblichem experimentellem Aufwand verbunden. Im Rahmen der Arbeiten mit Lösungen von Metallen in flüssigem Ammoniak lag es daher nahe zu versuchen, ob sich dieses Lösungsmittel als Reaktionsmedium zur Darstellung einiger Verbindungen dieser Gruppe eignet. In der Literatur finden sich bisher zahlreiche Angaben über Löslichkeiten und Ammoniakaddukte von Halogeniden[10], aber praktisch keine über Versuche zur Darstellung der Halogenide selbst.

Die folgenden experimentellen Arbeiten, bei denen auch andere nichtwässrige Lösungsmittel Anwendung fanden, beschränkten sich auf Versuche zur Darstellung

a) von wasserfreien Metallfluoriden
b) von wasserfreien Metalljodiden

Es war anzunehmen, daß die Verbindungen als Solvate anfallen würden, und es bestand die Hoffnung, daß beim Entzug des Ammoniaks die Ammonolyse in geringerem Maße eintritt, als die Hydrolyse bei der Darstellung aus wässriger Lösung.

Angesichts der Vielfalt anorganischer Halogenide können die durchgeführten Versuche nur den Charakter von orientierenden Versuchen haben, zumal sie sich nicht auf flüssiges Ammoniak als Lösungsmittel beschränkten.

2.3.1. Fluoride

2.3.1.1. Allgemeines über die Versuche zur Darstellung von Fluoriden durch Fällungsreaktionen

Die präparativ einfache Methode der Fällungsreaktion stößt bei der Darstellung von Fluoriden auf erhebliche Schwierigkeiten. Zwar lassen sich viele Metallfluoride durch Fluorwasserstoffsäure bzw. Alkalifluoride aus wässriger Lösung

fällen, jedoch gelingt es nur in sehr wenigen Fällen wasserfreie Präparate zu erhalten. Da beim Erhitzen Hydrolyse eintritt, muß die Entwässerung im Fluorwasserstoffstrom bei hoher Temperatur vorgenommen werden. Die Fällung in einem geeigneten nichtwässrigen Medium würde es ermöglichen, die Schwierigkeiten, die mit der Nachbehandlung mit gasförmigem Fluorwasserstoff verbunden sind, zu umgehen. Die Voraussetzungen der doppelten Umsetzung

$$AF + BX \longrightarrow BF + AX ,$$

- Löslichkeit des Fällungsmittels AF und der Salze BX und AX - sind jedoch in nichtwässrigen Lösungsmitteln selten erfüllt. Versuche dieser Art wurden von HAENDLER und Mitarbeitern mit Methanol als Lösungsmittel durchgeführt[64]. Die Umsetzung von Ammoniumfluorid mit Metallbromiden in Methanol führt aber nicht zu einfachen Metallfluoriden, sondern zu komplexen Ammoniumfluorometallaten.
Die Anwendung von NH_4F als Fällungsmittel in flüssigem Ammoniak ist nicht möglich, weil es äußerst schwer löslich ist. Dem Gedanken folgend, daß die Löslichkeit eines Salzes von seiner Gitterenergie und diese bei gleichem Anion vom Radius des Kations abhängt, wurden die Versuche mit Tetraäthylammoniumfluorid durchgeführt. Diese Verbindung ist durch Umsetzung von Silberfluorid mit Tetraäthylammoniumbromid leicht zugänglich und in flüssigem Ammoniak mit ca. 25o mg/1oo ml NH_3 (bei -33^oC) wesentlich besser löslich als NH_4F.

Nach mehreren Versuchen stellte es sich aber heraus, daß diese Löslichkeit für eine präparativ verwendbare Fällungsreaktion doch noch viel zu gering ist; es war ein erheblicher Aufwand erforderlich, um reine Präparate zu erhalten. Deshalb mußte versucht werden, die Löslichkeit des Tetraäthylammoniumfluorids zu erhöhen, oder es in so feiner Verteilung zu suspendieren, daß auch die heterogene Reaktion hinreichend schnell verläuft. Das heißt, daß das Tetraäthylammoniumfluorid als Lösung zugegeben werden mußte. Dabei war jedoch zu beachten, ob das Lösungsmittel für $(C_2H_5)_4NF$ dann auch unter Solvatbildung

mit dem entstehenden Fluorid reagieren kann. Acetonitril erschien nach mehreren Versuchen für diesen Zweck am geeignetsten. Es löst sich selbst sehr gut in flüssigem Ammoniak und ist ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für Tetraäthylammoniumfluorid. Jedoch ist es auch als guter Solvatbildner bekannt[65], es waren also keineswegs primär solvatfreie Fluoride zu erwarten. Da aber Acetonitril im Unterschied zu H_2O oder NH_3 zu Solvolysereaktionen kaum fähig ist, bestand große Aussicht, nach Evakuieren oder Erwärmen reine Präparate zu erhalten. Aus diesem Grunde, und um die mögliche Konkurrenz-Solvatation Ammoniak-Acetonitril zu vermeiden, wurden die Versuche schließlich ohne NH_3 in reinem Acetonitril durchgeführt.

2.3.1.2. Versuche zur Darstellung von CuF_2 und MgF_2 in flüssigem NH_3

Das Verhalten wasserfreier Fluoride gegenüber Ammoniak ist von BILTZ und RAHLFS untersucht worden[66]. Die eingesetzten Fluoride reagierten zum Teil mit Ammoniak zu Amminen, zum Teil nicht. Einige aus der Gruppe der "reaktionsunfähigen" Fluoride bildeten bei der Extraktion mit flüssigem NH_3 Ammine, wenn sie nicht wasserfrei, sondern als Hydrate vorlagen. Das durch Hydratisierung schon aufgeweitete Gitter ist dann befähigt, im H_2O-NH_3-Austausch auch NH_3-Moleküle aufzunehmen.

Abgesehen von einigen Fällen geben die Versuche jedoch keinen Hinweis auf die Möglichkeit, ein solvatfreies Fluorid aus flüssigem Ammoniak zu erhalten. Es bleibt nämlich offen, ob der erwähnte Aufweitungseffekt sich derart äußern kann, daß auch "reaktionsunfähige" Fluoride bei der Fällung als Ammine entstehen, die sich durch Evakuieren oder Erwärmen zu NH_3-freien Fluoriden abbauen lassen würden.

2.3.1.2.1. Die Umsetzungen

Für die Umsetzungen wurden die in den Abbildungen 1 und 2 (S.79, 81) gezeigten Apparaturen verwendet. Die geringe Löslichkeit der Ausgangssubstanzen erlaubte es leider nicht, Lösungen miteinander reagieren zu lassen, sondern der Versuch mußte als "Eintopfreaktion" durchgeführt werden. Dazu wurde das Tetraäthylammoniumfluorid in eine Suspension des Metallhalogenids in flüssigem NH_3 gegeben und mehrere Tage lang unter Kühlung gerührt. Die lange Reaktionsdauer war erforderlich, da bei den eingesetzten Substanzmengen x) keine Komponente völlig löslich ist; es war aber zu erwarten, daß in dem Maße Lösung eintritt, wie die Umsetzung fortschreitet. Offensichtlich bildet jedoch das entstehende schwerlösliche Fluorid eine reaktionshemmende Schicht um die Kristalle des Bodenkörpers, denn es war in keinem Falle, selbst bei 5-7-tägiger Reaktionsdauer, ein vollständiger Umsatz zu erzielen. Das ausgefallene Fluorid mußte daraufhin durch häufiges Waschen mit viel Ammoniak gereinigt werden.
Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurden die pulvrigen Präparate in Markröhrchen und Ampullen abgefüllt und die in der Apparatur verbliebenen Reste qualitativ auf noch vorhandenes Chlorid oder Jodid hin geprüft.

---

x) Die relativ gut löslichen Jodide haben, auf das Metall bezogen, ein ungünstiges Äquivalentgewicht (z.B. 278,1 mg MgJ_2 enthalten nur 24,3 mg Mg), so daß größere Mengen eingesetzt werden müssen, um handhabbare Ausbeuten zu erhalten. Die in dieser Hinsicht günstigeren Chloride und Bromide lösen sich in NH_3 wesentlich schlechter. Tetraäthylammoniumfluorid hat ebenfalls ein ungünstiges Äquivalentgewicht; 149,3 mg $(C_2H_5)_4NF$ enthalten 19 mg F. So sind z.B. für nur 310,5 mg MgF_2 (= 5mMol) 1,391 g MgJ_2 und 1,493 g $(C_2H_5)_4NF$ einzusetzen.

2.3.1.2.2. CuF_2

Bei den Umsetzungen zur Fällung von CuF_2 diente wasserfreies $CuCl_2$ als Ausgangshalogenid. Schon vor dem Kühlen zur Kondensation des Ammoniaks trat durch das im Gasraum vorhandene NH_3 Blaufärbung und Amminbildung des Chlorids ein. Der tiefblaue Bodenkörper, der nur eine sehr verdünnte blaue Lösung bildete, wurde mit der berechneten Menge Tetraäthylammoniumfluorid versetzt und gerührt. Der nach einigen Tagen entstandene flockige Niederschlag hatte eine homogene dunkelblaue Farbe, die sich beim Waschen etwas aufhellte und nach dem Abdampfen des Ammoniaks und Trocknen rein hellblau wurde. Die qualitative Prüfung auf Cl^--Ionen verlief negativ. Ein Präparat wurde direkt analysiert, ein anderes wurde im Vakuum langsam erhitzt und 2 1/2 Stunden auf 170-190°C gehalten. Dabei trat langsamer Farbumschlag von hellblau nach dunkelbraun ein.

Die Debyeogramme der beiden Präparate waren dementsprechend verschieden. Das nicht erhitzte Präparat zeigte ein unscharfes Röntgenbild, nur im Bereich kleiner Beugungswinkel waren zahlreiche Linien zu erkennen, die aber nicht indiziert werden konnten. Das Debyeogramm des Präparates 2 war wesentlich besser. Die zahlreichen Linien waren schärfer ausgebildet und konnten ohne Schwierigkeiten als CuF_2 indiziert werden. Daneben waren jedoch deutlich die drei stärksten Linien des Nitrids Cu_3N zu erkennen.
Die Indizierungen ergaben Gitterkonstanten, die in guter Übereinstimmung mit den bekannten Werten stehen:

CuF_2: Rutil-Typ, Raumgruppe $P2_1/n$
monoklin
$Cu_{K\alpha}$-Strahlung
a = 3,33 Å β = 83° 20'
b = 4,56 Å
c = 4,60 Å

Literaturwerte: [67]
a = 3,32 Å β = 83° 20'
b = 4,54 Å
c = 4,59 Å

Cu_3N: Anti-ReO_3-Typ, Raumgruppe Pm3m
kubisch, a = 3,82 Å
$Cu_{K\alpha}$-Strahlung
Literaturwert: a = $3,81_5$ Å [68]

Das Vorhandensein des Nitrids beweist, daß das NH_3-haltige CuF_2 schon bei relativ niedrigen Temperaturen unter Ammonolyse reagiert. Dies konnte auch analytisch bestätigt werden.

Zur Analyse wurde die Substanz in verdünnter HNO_3 gelöst; bei dem nitridhaltigen Präparat 2 war der Zusatz einiger Tropfen konzentrierter Salpetersäure erforderlich.
Kupfer wurde jodometrisch, Fluorid nach der PbFBr-Methode und Ammoniak durch Wasserdampfdestillation bestimmt.

Ergebnis bei Präparat 1 : $CuF_{1,94} \cdot (NH_3)_{1,38}$

Es entsteht also ein ammoniakhaltiges Kupferfluorid. Der gefundenen Zusammensetzung entspricht ein teilweise abgebautes $CuF_2 \cdot 1,5\ NH_3$, wie es auch von BILTZ und RAHLFS in der oben erwähnten Arbeit beschrieben worden ist.

Ergebnis bei Präparat 2 : Die Angabe einer Summenformel ist hier nicht möglich, da Fluorid und Nitrid nebeneinander vorliegen. Der Cu-Gehalt war wesentlich höher, als es für CuF_2 zu erwarten ist. Es wurden folgende Werte gefunden:

Cu: 73,5 % , F: 22,7 % , N: 2,5 %

Diese Prozentzahlen entsprechen angenähert der Zusammensetzung 3-4 CuF_2 + 1 Cu_3N, was auch etwa den Intensitätsverhältnissen auf dem Debyeogramm entspricht.

Die Gewinnung von CuF_2 ist also aus flüssigem NH_3 nicht möglich. Das primär entstehende Kupferamminfluorid erleidet beim Erhitzen Ammonolyse unter Bildung des Nitrids Cu_3N.

2.3.1.2.3. MgF_2

Die Umsetzungen wurden auf zwei verschiedenen Wegen durchgeführt.

1. Als Ausgangshalogenid diente in situ dargestelltes MgJ_2, da dieses eine bessere Löslichkeit als das Chlorid besitzt. Der Versuch, wasserfreies MgJ_2 durch direkte Reaktion von Magnesium mit NH_4J in flüssigem NH_3 darzustellen, wurde abgebrochen, da die Umsetzung selbst bei zehnfachem Überschuß der Ammonosäure mehrere Tage dauerte. Dagegen verläuft die Auflösung des Metalles schnell, wenn es als Anode in eine Zelle geschaltet wird, wie sie zur Darstellung der blauen Lösungen verwendet wird (s. Abschnitt 2.1.). Der Strom muß jedoch abgeschaltet werden, wenn die Entladung der NH_4^+-Ionen beendet ist, da sonst Bildung der blauen Magnesium-Ammoniak-Lösung und Amidverunreinigung eintritt. Nach Zugabe des Tetraäthylammoniumfluorids wurde einige Tage gerührt, der Niederschlag gründlich gewaschen und getrocknet. Anschliessend wurde das Präparat 1 Stunde im Vakuum auf 200°C erhitzt. Das Debyeogramm zeigte deutlich die Interferenzen des im Rutilgitter kristallisierenden Magnesiumfluorids. Die Gitterkonstanten konnten nicht bestimmt werden, da die Reflexe nur unscharf ausgeprägt waren.

2. Tetraalkylammoniumsalze reagieren bei der kathodischen Reduktion analog den Ammoniumsalzen: das bei der Entladung primär entstehende Tetraalkylammoniumradikal zerfällt in Amin und Kohlenwasserstoff. Da der Anodenvorgang davon unabhängig ist, führt die Elektrolyse von Tetraalkylammoniumsalzen wie die von einfachen Ammoniumsalzen mit einer geeigneten Anode zu Metallsalzen; d.h. zur Fluoridfällung läßt sich $(C_2H_5)_4NF$ direkt als Leitsalz einsetzen.
Zur Durchführung der entsprechenden Versuche diente die Elektrolyseapparatur der Abbildung 2 (Seite 81) mit einer Magnesiumanode und einer Platinkathode. Bei Stromdurchgang waren an der Kathode sofort kräftige Gasentwicklung und ein blauer Belag sichtbar. An der Anode war anfangs keine

Reaktion zu beobachten. Nach einigen Minuten trübte sich die Lösung durch ausgefallenes Magnesiumfluorid und an der Anode begann leichte Stickstoffentwicklung. Während dieser Zeit sank die Stromstärke kontinuierlich ab, und kurz danach kamen die Elektrodenreaktionen fast völlig zum Stillstand.

Das Debyeogramm des gewaschenen und getrockneten Niederschlages zeigte deutliche MgF_2-Interferenzen. Ein analoges Röntgenbild ergab ein Versuch mit Zink als Anodenmaterial. Es gelang außer dem Nachweis der Bildung der Fluoride in keinem Falle analysierbare Ausbeuten zu erhalten, da das auf der Anode niedergeschlagene Fluorid passivierend wirkte und die weitere Elektrodenreaktion verhinderte.

Die Analyse konnte aus diesem Grunde nur von dem aus MgJ_2 dargestellten Präparat durchgeführt werden. Es ergab sich die Zusammensetzung $MgF_{1,95}$. Das Präparat enthielt außerdem o,5 % N, was einem Verhältnis 1 MgF_2 : o,o2 N-Atomen entspricht.
Im Falle des Magnesiums ist also die Gewinnung eines solvatfreien Fluorids durchaus möglich; das entstandene MgF_2 ist nahezu rein, wenn man den durch die Bestimmungsmethode verursachten etwas zu niedrigen Fluoridwert berücksichtigt. Da das Präparat im Vakuum erhitzt worden war, dürfte der gefundene geringe Stickstoffgehalt auf spurenweise Ammonolyse zurückzuführen sein.

2.3.1.3. Versuche zur Darstellung von ZnF_2, CdF_2, FeF_2, CoF_2 und NiF_2 in Acetonitril

Vor einigen Jahren konnte PAUSEWANG am hiesigen Laboratorium zeigen[69], daß es möglich ist, wasserfreie Fluoride ohne Anwendung von Fluorwasserstoff zu gewinnen. Bei dieser Methode, der Umsetzung von Metalloxiden oder -carbonaten mit CCl_2F_2 (Freon 12), entstehen aber nur die Fluoride kleiner oder höherwertiger Kationen (z.B. LiF, BeF_2, AlF_3, ZrF_4, Fluoride der Lanthaniden und Actiniden). Große Kationen der Hauptgruppen und die der 1., 2., 6., 7. und 8. Nebengruppe bilden

dagegen fast ausschließlich Chloride.
Für die im hiesigen Laboratorium laufenden präparativen Arbeiten mit wasserfreien Fluoriden war daher eine Darstellung der Fluoride der Übergangsmetalle von Zn, Cd, Fe, Co und Ni unter Vermeidung des beim Arbeiten mit gasförmigem Fluorwasserstoff verbundenen experimentellen Aufwandes von großem Interesse. Umsetzungen in flüssigem Ammoniak scheiden wegen der großen Tendenz der Übergangsmetalle zur Amminbildung aus, wie die Versuche zur Darstellung von CuF_2 gezeigt haben. Als geeignetes Lösungsmittel bot sich hier Acetonitril an.

2.3.1.3.1. Die Umsetzungen

Zur Durchführung der Versuche konnte die gleiche Apparatur wie zum Arbeiten mit flüssigem Ammoniak verwendet werden. Auch hier wurde unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß gearbeitet. Die nähere Beschreibung findet sich im experimentellen Teil (Abb. 3 , S. 83).
Die als Ausgangsverbindung zur Fällung mit Tetraäthylammoniumfluorid benötigten Jodide sind durch Reaktion der Elemente in Acetonitril leicht zugänglich und gut löslich. Die so in der einen Hälfte der Apparatur dargestellte Lösung des Jodids in absolutem CH_3CN wurde nach gründlichem Absitzen in den anderen Teil filtriert und dort unter Rühren bei 6o-8o°C tropfenweise mit der berechneten Menge Tetraäthylammoniumfluorid in Acetonitril gelöst versetzt. Der ausgefallene, flockige Niederschlag wurde so oft mit Acetonitril gewaschen, bis in der abgesaugten Lösung kein Jodid mehr nachzuweisen war. Die Farben der erhaltenen Präparate waren: Zinkfluorid - weiß, Cadmiumfluorid - weiß, Eisen(II)-fluorid - hel beige-hellviolett, Kobaltfluorid - hellrosa, Nickelfluorid - hellgelb. Die nach dem Trocknen anfallenden pulvrigen Präparate wurden entweder in der Apparatur im Ölpumpenvakuum auf ca. 15o°C oder nach dem Umfüllen in Platinröhrchen im Hochvakuum auf 2oo-4oo°C erhitzt. Die hierbei eintretende Lösungsmittelabgabe war als Gasentwicklung deutlich zu beobachten. Die Farben der Präparate wurden beim Erhitzen meistens etwas

dunkler: FeF_2 - hellgrau-hellviolett, CoF_2 - rosa-violett, NiF_2 - gelboliv. Da die Verbindungen bei verhältnismäßig niedriger Temperatur dargestellt worden waren, lösten sie sich gut in verdünnten Säuren.

2.3.1.3.2. Die Analysen

Zur Analyse wurden die Präparate in verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure gelöst. Der Metallgehalt wurde komplexometrisch, der Fluorwert nach der PbFBr-Methode oder durch Pyrohydrolyse bestimmt.

Rückschlüsse auf den Acetonitrilgehalt der Präparate ergaben sich durch Addition der gefundenen Prozentwerte für Metall und Fluorid oder durch den beim Erhitzen eintretenden Gewichtsverlust der Platinröhrchen. Dabei zeigte sich, daß alle Präparate vor dem Erhitzen unterschiedliche Mengen Acetonitril enthielten. Definierte Fluorid-Acetonitril-Solvate konnten in keinem Fall gefaßt werden. Dem entspricht, daß die Debyeogramme der Präparate auch vor dem Erhitzen nur die Interferenzlinien der wasserfreien Fluoride zeigten. Grundsätzlich besagt dies jedoch nichts über die mögliche Existenz stöchiometrischer Solvate bei tieferer Temperatur oder höherem Lösungsmitteldruck, da das anhaftende Acetonitril bei den Versuchen im Vakuum abgezogen worden war, und dabei ein Abbau der Präparate eingetreten sein kann.

Die folgende Tabelle 16 gibt einen Überblick über den CH_3CN-Gehalt der bei Zimmertemperatur dargestellten Präparate. Die meisten Werte wurden aus dem beim Erhitzen eintretenden Gewichtsverlust errechnet. Die Fluoride werden hier entsprechend der Idealformel MeF_2 eingesetzt.

Tabelle 16

CH_3CN-Gehalte der gefällten Fluoride ohne Nachbehandlung

Eingesetztes Metall	CH_3CN-Gehalt des Fluorids
Zn	$ZnF_2 \cdot 0{,}09\ CH_3CN$
Cd	$CdF_2 \cdot 0{,}35\ CH_3CN$
Fe	$FeF_2 \cdot 0{,}23\ CH_3CN$
Co	$CoF_2 \cdot 0{,}24\ CH_3CN$
	$CoF_2 \cdot 0{,}39\ CH_3CN$
Ni	$NiF_2 \cdot 0{,}55\ CH_3CN$
	$NiF_2 \cdot 0{,}68\ CH_3CN$

Beim Erhitzen im Ölpumpenvakuum bei ca. 150°C wurde die Hauptmenge des Lösungsmittels abgegeben. Dabei war deutlich festzustellen, daß die Co- und Ni-Verbindungen das Acetonitril fester gebunden enthalten, als die Zn- und Cd-Präparate. Einige Beispiele bringt die folgende Tabelle.

Tabelle 17

Zusammensetzung nach Erhitzen im Ölpumpenvakuum auf 140-160°C

Präparat	Erhitzungsdauer	Temperatur	$\Sigma\%\ Me^{2+}+F^-$
$ZnF_{1,96}$	1 1/2 h	150°C	95,9
$CdF_{1,98}$	1 1/2 h	140°C	97,3
$CdF_{1,96}$	12 h	135°C	99,8
$CoF_{2,00}$	2 h	150°C	91,3
$CoF_{1,98}$	5 h	160°C	97,9

Die Tabelle zeigt, daß das Verhältnis F : Me dem theoretischen Wert 2 gut entspricht und praktisch keine Solvolyse eingetreten ist. Es ist aber auch zu erkennen, daß die letzten Lösungsmittelreste hartnäckig festgehalten werden und erst oberhalb 200°C nach mehrstündigem Erhitzen abgegeben werden, siehe dazu die folgende Tabelle 18 .

Tabelle 18

Zusammensetzung nach Erhitzen im Hochvakuum auf 200-300°C

Präparat	Erhitzungsdauer	Temparatur	$\Sigma\%\ Me^{2+}+F^-$
$ZnF_{1,98}$	3 h	300°C	99,6
$CdF_{1,98}$	1 h	250°C	99,1
$FeF_{1,97}$	32 h	300°C	98,6
$CoF_{2,00}$	13 h	300°C	99,9
$NiF_{1,96}$	60 h	200°C	99,2

Dabei ist einem längeren Erhitzen bei tieferer Temperatur gegenüber einem kürzeren bei höherer unbedingt der Vorzug zu geben, wie die in Tabelle 19 gezeigten Ergebnisse bei einigen Nickelverbindungen erkennen lassen.

Tabelle 19

Zusammensetzung von Nickelfluoriden in Abhängigkeit von Erhitzungsdauer und Temperatur

Präparat	Farbe	Erhitzungs-dauer	Temperatur	$\Sigma\%\ Ni^{2+}+F^-$	$\%Ni^{2+}$
$NiF_{1,96}$	gelboliv	60 h	200°C	99,2	60,7
$NiF_{1,85}$	braungelb	17 h	300°C	97,4	60,9
$NiF_{1,68}$	braun-schwarz	2 h	400°C	93,9	60,9

Die Differenz $\sum$% Ni^{2+} + F^- gegen 100 % entspricht etwa dem gegenüber $NiF_{2,00}$ gefundenen Fluoriddefizit. Der mit steigender Temperatur abnehmende Fluorgehalt bei annähernd konstantem Nickelgehalt deutet auf eine Reaktion zwischen Fluorid und Acetonitril - vielleicht unter Nitrid- oder Karbidbildung - hin. Die zunehmende Zersetzung der Präparate gibt sich auch in der Farbvertiefung zu erkennen.

Orientierende Versuche mit Chrom und Vanadin lieferten ähnliche Ergebnisse. Die beiden Metalle reagierten mit Jod und Brom in Acetonitril zu dunkel-rotbraunen MeX_3-Lösungen, aus denen bei Zugabe von Tetraäthylammoniumfluorid die Trifluoride ausfielen: CrF_3 - grün, VF_3 - olivgrün. Die Präparate enthielten mehr Acetonitril als die Difluoride und waren überhaupt nicht lösungsmittelfrei zu gewinnen. Bei stärkerem Erhitzen färbten sie sich grau-schwarz, lieferten fast stets einen schwarzen Beschlag am oberen Teil des Platinröhrchens und wiesen ein erhebliches Fluordefizit auf, z.B. $CrF_{1,92}$ oder $VF_{2,28}$.

2.3.1.3.3. Röntgenographische Messungen

Da die Darstellung der Präparate bei verhältnismäßig niedriger Temperatur erfolgte, war es interessant zu prüfen, inwieweit dabei gut kristallisierte Fluoride entstanden. Aus diesem Grunde wurden von allen Verbindungen Debye-Scherrer-Aufnahmen angefertigt.

Die beobachtete Linienschärfe steht in auffallender Parallelität zu den präparativen Erfahrungen. Während die am leichtesten zugängliche Cadmiumverbindung ein sehr scharfes Röntgenbild mit deutlicher α_1/α_2-Aufspaltung bei höheren Beugungswinkeln zeigte, ergab die am schwierigsten rein zu erhaltende Nickelverbindung nur ein linienarmes verwaschenes Debyeogramm. CoF_2 und ZnF_2 lieferten etwas schlechtere Aufnahmen als CdF_2. FeF_2 zeigte ein sehr scharfes Röntgenbild

bei kleinen Beugungswinkeln, die äußeren Interferenzen hoben sich jedoch wegen starker Schwärzung kaum vom Untergrund ab.

Während CdF_2 dem kubischen Fluorittyp angehört, kristallisieren die Difluoride der anderen, kleineren Übergangsmetallkationen im tetragonalen Rutiltyp.
Die folgende Tabelle bringt die gefundenen Gitterkonstanten und Achsenverhältnisse.

Tabelle 2o

Fluorid	Symmetrie	a[Å]	c[Å]	c/a
CdF_2	kubisch	$5,39_1$	-	-
ZnF_2	tetragonal	$4,7_1$	$3,1_4$	$o,66_7$
FeF_2	"	$4,7o_o$	$3,3o_2$	$o,7o_2$
CoF_2	"	$4,7_1$	$3,1_8$	$o,67_6$

Die für CdF_2 und FeF_2 gefundenen Werte stehen in guter Übereinstimmung mit den aus der Literatur bekannten Daten, was ebenso wie die Linienschärfe der Debyeogramme darauf hinweist, daß diese beiden Fluoride gut kristallisiert sind:

CdF_2[7o]: $a = 5,38_8$ Å

FeF_2[71]: $a = 4,69_7$ Å, $c = 3,3o_9$ Å, $c/a = o,7o5$

Dagegen sind die hier gefundenen Gitterkonstanten von ZnF_2 und CoF_2 weniger genau und etwas größer als die Literaturwerte[71]:

ZnF_2 : $a = 4,7o_3$ Å, $c = 3,13_4$ Å, $c/a = o,666$

CoF_2 : $a = 4,69_5$ Å, $c = 3,17_9$ Å, $c/a = o,677$

Die Abweichungen bestätigen die auch an der Linienunschärfe erkennbare Tatsache, daß diese beiden Fluoride relativ schlecht kristallisiert sind. In noch stärkerem Maße gilt das für die Nickelverbindung, die stets nicht auswertbare Debyeogramme lieferte.

2.3.2. Jodide

2.3.2.1. Versuche zur Darstellung von Berylliumjodid

Wie im Abschnitt 2.1. besprochen wurde, entsteht bei der Elektrolyse von Ammoniumsalzen in flüssigem Ammoniak zwischen einer Platinkathode und einer Berylliumanode durch Oxidation des Metalles eine Lösung des betreffenden Berylliumsalzes.
Für Versuche zur Gewinnung dieses Salzes erschien das Jodid besonders geeignet, da dessen gute Löslichkeit eine Trennung von nebenher entstandenem schwerlöslichem Amid erlaubt und die Elektrodenreaktionen bei Einsatz von NH_4J eindeutig verlaufen, während z.B. in Gegenwart von NO_3^--Ionen an der Anode Zersetzungsreaktionen eintreten können.

Zur Umsetzung diente die Elektrolyseapparatur der Abbildung 2 (S.81). Die Lösung von NH_4J wurde so lange elektrolysiert, bis die kathodische Wasserstoffentwicklung aufhörte, und der blaue Belag von der Kathode her in die Jodidlösung einwanderte. Nach dem Abschalten des Stromes wurde die Lösung von einigen Flocken $Be(NH_2)_2$ abfiltriert und das Ammoniak abgedampft. Die zurückbleibenden schmutzig-weißen Präparate bildeten einen glasigen Belag an der Wand der Apparatur, gaben an der Luft NH_3 ab und reagierten heftig mit Wasser.

2.3.2.1.1. Die Analysen

Die analytischen Bestimmungen ergaben, daß kein einfaches Berylliumsalz entstanden war. Das Be:J-Verhältnis lag weit über dem für die Formel $BeJ_2 \cdot x\ NH_3$ zu erwartendem Wert, es betrug etwa 6 : 2 statt 1 : 2 . Dies weist auf das Vorliegen einer basischen Verbindung hin.

Die Präparate hatten folgende Bruttozusammensetzungen:

Präp. 1 $BeJ_{0,32}(NH_3)_{1,37}$

bzw. $BeJ_{0,32}(NH_3)_{2,30}$ (s.unten)

Präp. 2 $BeJ_{0,33}(NH_3)_{2,38}$

Dazu ist zu bemerken, daß Präparat 1 beim Abfüllen und bei der Einwaage mit Luft in Berührung gekommen war und so schon einen Teil des Ammoniaks verloren hatte. Die Analyse ergab deshalb in der Summe auch nur 82,3 %. Setzt man den Rest von 17,7 % als NH_3-Verlust ein, so ergibt sich für das ursprüngliche Präparat $BeJ_{0,32}(NH_3)_{2,30}$, was mit den Werten für Präparat 2 , das unter absolutem Luftausschluß dargestellt war, gut übereinstimmt.

Ausgehend von dem analytischen "Idealwert"

$$BeJ_{0,33}(NH_3)_{2,33}$$

läßt sich die Zusammensetzung durch die Formel

$$BeJ_2 \cdot 5\ Be(NH_2)_2 \cdot 4\ NH_3$$

wiedergeben. Es ist also nicht ein Berylliumamminjodid, sondern eine ammonobasische Verbindung entstanden, die sich nicht mehr zum reinen BeJ_2 abbauen läßt.

Zwei Abbauversuche im Ölpumpenvakuum bei 100°C und bei 210°C ergaben die Zusammensetzungen

Präp. 3 $BeJ_{0,29}(NH_3)_{1,82} = BeJ_2 \cdot 5\ Be(NH_2)_2 \cdot 1\ NH_3$ (100°C)

Präp. 4 $BeJ_{0,29}(NH_3)_{1,58} = BeJ_2 \cdot 5\ Be(NH_2)_2$. (210°C)

Dabei ist ein geringer Verlust an Jodid durch Ammonolyse berücksichtigt.

Die beim Erhitzen beobachtete spontane Gasentwicklung bei 85-90°C und bei 180-190°C ist auf eine stufenweise Abgabe von NH_3 zurückzuführen. Vermutlich verliert das Tetrammin schon bei Zimmertemperatur oder wenig darüber 2 Mol NH_3 (siehe dazu die Zusammensetzung des Perchlorates weiter unten), das Diammin geht dann bei 85-90°C in das Monammin und

dieses bei 180-190°C in die NH_3-freie Verbindung über.

Ein ammonobasisches Berylliumjodid der gleichen Zusammensetzung ist in der Literatur schon beschrieben worden. BERGSTROM[72] erhielt bei der Einwirkung einer Lösung von NH_4J in flüssigem Ammoniak auf Berylliummetall zunächst eine Verbindung $BeJ_2 \cdot 3\ Be(NH_2)_2 \cdot 4\ NH_3$, die sich im Laufe von Wochen mit weiterem Beryllium zu $BeJ_2 \cdot 5\ Be(NH_2)_2 \cdot 4\ NH_3$ umsetzte. Die lange Zeitdauer der Bildung der letzteren Verbindung erklärt sich zwanglos aus der geringen Reaktionsgeschwindigkeit des kompakten Metalls mit der NH_4J-Ammoniak-Lösung. Bei der Elektrolyse einer NH_4J-Lösung mit einer Berylliumanode ist dagegen schon nach kurzer Zeit die Kationen säure NH_4^+ entladen und die Konzentration der Berylliumionen in der Lösung angestiegen, so daß hier gleich die "höher" ammonobasische 1:5-Verbindung entsteht.

Zu erwähnen ist schließlich noch, daß die Elektrolyse einer NH_4ClO_4-Lösung mit einer Berylliumanode zu dem analogen Perchlorat führt:

$$Be(ClO_4)_2 \cdot 5\ Be(NH_2)_2 \cdot 2\ NH_3\ ,$$

das aus der Lösung aber nur als Diammin zu erhalten ist. Ein Abbau wurde an dieser Verbindung nicht durchgeführt.

Die in flüssigem Ammoniak leicht löslichen ammonobasischen Verbindungen vom Typ $BeX_2 \cdot 5\ Be(NH_2)_2 \cdot x\ NH_3$ können nicht die Konstitution eines Doppelsalzes haben, wie es in dieser Formulierung zum Ausdruck kommt, denn $Be(NH_2)_2$ ist in flüssigem Ammoniak schwer löslich. Möglicherweise liegt in diesen Verbindungen das polymere Kation $[Be_6(NH_2)_{10}(NH_3)_2]^{2+}$ oder $[Be_3(NH_2)_5NH_3]^+$ vor, in dem die Berylliumionen über NH_2-Brücken verknüpft sind. Damit ergäbe sich eine Analogie zum Verhalten des Berylliums in wässriger Lösung, in der bei einem bestimmten p_H-Wert vor Ausfällung des Hydroxids das trimere Kation $[Be_3(OH)_3(H_2O)_x]^{3+}$ existieren soll.

Die abnehmende Tendenz zur Solvolyse mit größer werdendem Kation zeigt sich darin, daß, wie WINTER[3] im hiesigen Laboratorium gezeigt hat, die Elektrolyse einer NH_4J-Lösung in Ammoniak mit einer Magnesiumanode zu einem sehr reinen Hexammin, $MgJ_2 \cdot 6\ NH_3$, führt. Eine Entfernung des Ammoniaks aus dieser Verbindung mit dem Ziel der Darstellung des wasserfreien Magnesiumjodids ist jedoch nicht möglich, da beim Erhitzen Ammonolyse eintritt.
Das höher geladene Al^{3+}-Ion bildet dagegen wieder nur ammonobasische Salze. Die Elektrolyse einer NH_4J-Lösung mit einer Aluminiumanode ergab nach Abdampfen des Ammoniaks ein weißes Präparat der Zusammensetzung

$$2\ AlJ_3 \cdot 3\ Al(NH_2)_3 \cdot 12\ NH_3 \cdot$$

Abbauversuche wurden an dieser Verbindung nicht durchgeführt. Die Gewinnung des reinen Jodids aus flüssigem Ammoniak ist also auch im Falle des Aluminiums nicht möglich.

2.3.2.2. Versuche zur Darstellung von EuJ_3

Die Neigung des Europiums, in der Oxidationsstufe +2 aufzutreten, ist gegenüber Jod so stark ausgeprägt, daß bisher kein wasserfreies EuJ_3 bekannt ist. Die üblichen Methoden zur Darstellung wasserfreier Jodide führen im Falle des Europiums stets nur zum honiggelben Europium(II)-jodid[73]. Die bisherigen vergeblichen Versuche zur Darstellung von EuJ_3 wurden bei höheren Temperaturen durchgeführt. Sie beweisen nur, daß das Trijodid thermisch nicht stabil ist, schließen aber nicht aus, daß bei Zimmertemperatur oder noch tieferen Temperaturen die Verbindung existiert.

Die hier durchgeführten Versuche hatten daher das Ziel zu prüfen, ob durch Arbeiten bei tiefer Temperatur ein Trijodid aus den Elementen synthetisiert werden kann. Die Umsetzungen wurden in flüssigem Ammoniak, in Acetonitril und in Tetrahydrofuran durchgeführt.

2.3.2.2.1. Die Umsetzungen

Als Versuchsanordnung diente die gleiche Apparatur, wie sie auch beim Arbeiten mit flüssigem Ammoniak verwendet wurde (s. Abb. 1 , S.79). Die in stöchiometrischen Mengen in das Gefäß mit absolutem Lösungsmittel gegebenen Reaktionspartner wurden bei Zimmertemperatur so lange gerührt, bis das Metall aufgelöst war, was im allgemeinen einige Stunden erforderte. Es entstanden in allen drei Lösungsmitteln gut absitzende hellrot-braune (aus Ammoniak und Tetrahydrofuran) bzw. dunkelrot-braune (aus Acetonitril) Niederschläge, deren Farbe sich beim Abkühlen deutlich aufhellte und die nach dem Abdampfen oder Abziehen des Lösungsmittels dunkler wurden. Die aus Ammoniak und THF erhaltenen Präparate sahen dann rot-braun bzw. ziegelrot-braun aus, das aus CH_3CN dargestellte Präparat war schwarz-braun. Im Vakuum bei Zimmertemperatur nahm das aus NH_3-Lösung erhaltene Präparat eine tiefbraun-violette Farbe an.
Beim Erwärmen im Vakuum auf 5o-1oo°C gaben alle Präparate Jod ab, wobei ein gelber Rückstand - EuJ_2 - zurückblieb. Diese Reaktion war weitgehend reversibel: beim Abkühlen traten, sofern noch Jod im Gasraum vorhanden war, die ursprünglichen dunklen Farben wieder auf.
Alle Präparate waren äußerst hygroskopisch und wurden an der Luft unter Lösungsmittelabgabe feucht und klebrig. Auch damit waren Farbveränderungen verbunden: die in NH_3 und CH_3CN gefällten Jodide wurden gelbbraun-rotbraun, die THF-Präparate schokoladenbraun.
Beim Lösen in Wasser trat starke Jodausscheidung ein, die bei den THF-Präparaten sogar zu einem schwarzbraunen, erst nach längerem Rühren löslichen Bodensatz führte. Da Eu(III) in wässriger Lösung auf Jodid nicht oxidierend wirken kann, zeigt die Jodausscheidung beim Lösen der Präparate an, daß Polyjodide entstanden sein müssen.

2.3.2.2.2. Die Analysen

Das freie Jod wurde mit n/1o $Na_2S_2O_3$-Lösung titriert. Zur Bestimmung des Gesamtjodgehaltes wurde die Lösung mit Bromwasser oxidiert und das entstandene Jodat mit Kaliumjodid reduziert. Das dabei ausgeschiedene Jod wurde mit n/1o $Na_2S_2O_3$-Lösung titriert. Der Jodidwert ergab sich aus dem Gesamtjodgehalt abzüglich des Anteils an freiem Jod.
Der Gehalt an Lösungsmittel wurde aus der Differenz der gefundenen Werte gegen 1oo % ermittelt; im Falle des Ammoniaks konnte er direkt nach Kjeldahl bestimmt werden.

Tabelle 21 bringt die gefundenen Bruttozusammensetzungen und den in Jodid und freies Jod(J^o) unterteilten Gesamtjodgehalt.

Tabelle 21

Zusammensetzung von Europiumjodiden, dargestellt durch Umsetzung von Europium und Jod in NH_3, CH_3CN und THF

Nr.	Lösungs-	Eu:J-Verhältnis (eingesetzt)	Präparat	J^-/J^o
1	NH_3	1 : 3	$EuJ_{2,89} \cdot 5,6\ NH_3$	2,25/o,64
2	CH_3CN	1 : 3	$EuJ_{2,61} \cdot 2,o\ CH_3CN$	2,28/o,33
3	THF	1 : 3	$EuJ_{4,56} \cdot 4,7\ THF$	2,85/1,71
4	THF	1 : 5	$EuJ_{4,99} \cdot 4,6\ THF$	2,98/2,o1

Zunächst fällt auf, daß die aus Ammoniak und Acetonitril erhaltenen Präparate 1 und 2 weniger Jod enthalten als der eingesetzten Jodmenge entspricht. Dieses Defizit ist damit zu erklären, daß in dem Lösungsmittel noch Jod gelöst ist, das sich beim Abziehen des Lösungsmittels verflüchtigt.
Bei dem aus THF dargestellten Präparat 3 ist dagegen das J:Eu-Verhältnis größer als 3 . Hier hatte sich aber das eingesetzte Metall nicht vollständig umgesetzt. Die Bildung

des Polyjodids ist also,wie auch aus dem hohen J^{o}-Gehalt zu ersehen ist, in THF begünstigt. Seine Zusammensetzung ergab sich aus dem Versuch 4 . Hier wurde von einem Ansatz Europium : Jod im Verhältnis 1 : 5 ausgegangen und die Umsetzung in reinstem, absolut wasserfreiem Tetrahydrofuran durchgeführt. Hierbei reagierte praktisch das gesamte eingesetzte Jod, denn die überstehende THF-Lösung war fast farblos. Die analytische Zusammensetzung des Präparates lag innerhalb der Fehlergrenze bei $EuJ_5 \cdot 4{,}6$ THF, es war also unter diesen Bedingungen ein reines Europium(III)-jodid-polyjodid, $EuJ_3 \cdot J_2 \cdot 4{,}6$ THF, entstanden.

Durch eine magnetische Messung konnte bestätigt werden, daß das gesamte Europium in der Oxidationsstufe +3 vorliegt. Der Magnetismus entspricht mit $\chi_{mol} = 4915 \cdot 10^{-6}$ El.stat. Einheiten und $\mu_{eff} = 3{,}43$ BM gut den von SELWOOD[74] für dreiwertige Europiumionen bestimmten Werten, $\chi_{mol} = 4940 \cdot 10^{-6}$ El.stat. Einheiten und $\mu_{eff} = 3{,}44$ BM .

Ein Abbau des erhaltenen Polyjodids zu EuJ_3 gelingt nicht. Beim Erhitzen im Vakuum wird zunächst etwas THF und dann Jod abgegeben, wobei das Präparat die gelbe Farbe des Europium(II)-jodids annimmt. Bei stärkerem Erhitzen entweicht das restliche THF. Es entsteht also zwischendurch kein EuJ_3.

Die anderen 3 Präparate in Tabelle 21 müssen Gemische aus Polyjodid und einer weiteren Europium-Jod-Verbindung sein. Die dem J^--Wert der Präparate entsprechende Oxidationsstufe des Europiums liegt hier zum Teil beträchtlich unter +3 . Europium(II) ist jedoch in Gegenwart von Jod nicht beständig und wird quantitativ zu Europium(III) oxidiert. Da die Präparate aber Polyjodid enthielten, müssen bei ihrer Darstellung vermutlich durch im Lösungsmittel vorhandene und oxidierend wirkende Stoffe basische Europium(III)-jodide, $EuJ_{3-x}X_x$, entstanden sein. Nur bei Verwendung von reinstem THF und einem Verhältnis von mindestens 1 Europium : 5 Jod entsteht ausschließlich das Polyjodid.

Polyjodide sind im kristallisierten Zustand bisher nur in Verbindungen mit großen, niedrig geladenen und somit nur schwach polarisierend wirkenden Kationen wie Cs^+, $(CH_3)_4N^+$ bekannt. Zweiwertige Kationen bilden Polyjodide nur, wenn durch Komplexbildung am Kation ein großes Ion entsteht, wie z.B. $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ und $[Co(NH_3)_6]^{2+}$. Polyjodide mit einem dreiwertigen Kation sind bisher nicht bekannt. Nun ist zu berücksichtigen, daß das Eu^{3+}-Ion als Lanthaniden-Ion schon verhältnismäßig groß ist. Mit großer Wahrscheinlichkeit ist anzunehmen, daß das THF des Polyjodids als Ligand am Kation gebunden ist, wodurch ein sehr voluminöses $[Eu(THF)_x]^{3+}$-Ion entsteht, das trotz der 3-fachen Ladung nur schwach polarisierend wirkt. Zudem ist zu bemerken, daß in dem Europiumjodid nur 1 Mol J_2 auf 3 J^--Ionen gebunden ist, die Konstitution also durch die Formel $[Eu(THF)_x]^{3+}(J^-)_2 \cdot J_3^-$ wiederzugeben ist.

Wenn diese Vorstellungen zutreffen, dann sollten auch andere dreiwertige Ionen der Lanthaniden Polyjodide bilden. Dies trifft auch zu. Ein mit Gadolinium-Metall und Jod im Verhältnis 1 : 5 angesetzter Versuch in reinstem THF führte zu einer ziegelrot-braunen Verbindung mit der analytischen Zusammensetzung

$$GdJ_{2,97} \cdot J_{2,02} \cdot 5{,}8\ THF\ .$$

Die Verbindung ist in THF leichter löslich als das Europiumpolyjodid. Das Verhalten beim Erhitzen und an feuchter Luft entspricht völlig dem der Europium-Verbindung, auch gegen Wasser ist die Gadolinium-Verbindung ebenso unbeständig wie die Europium-Verbindung; unter J_2-Abscheidung tritt sofort Zersetzung ein.
Die Zahl der THF-Moleküle mit 5,8/Gd-Ion spricht dafür, daß das Kation gegenüber THF die Koordinationszahl 6 hat. Das bei der Europium-Verbindung mit 4,6 bis 4,7 Mol THF gefundene Verhältnis dürfte durch einen bei Zimmertemperatur schon eingetretenen Abbau verursacht sein.

Damit ist der Beweis erbracht, daß außer dem dreiwertigen Europium auch das dreiwertige Gadolinium in THF ein definiertes Polyjodid bildet, und es dürften sich weitere Verbindungen dieses Typs in der Reihe der dreiwertigen Lanthaniden darstellen lassen. Dabei ist damit zu rechnen, daß mit zunehmender Ionengröße, d.h. in Richtung auf die Anfangsglieder der Lanthaniden, die Stabilität der Verbindungen zunimmt.

2.3.3. Zusammenfassung - Fluoride und Jodide

1. Die Umsetzung von Metallchloriden oder -jodiden mit Tetraäthylammoniumfluorid in flüssigem Ammoniak führt zu Metallfluoriden. Die Möglichkeit, daraus ein solvatfreies Fluorid zu erhalten, hängt davon ab, ob die entstehenden Fluoride Ammonolyse erleiden oder nicht. Während sich z.B. MgF_2 prinzipiell auf diese Weise darstellen läßt, ist die Gewinnung von CuF_2 nicht möglich. Als Ammonolyseprodukt entsteht Cu_3N. Die Reaktion ist wegen der ungünstigen Löslichkeitsverhältnisse der Reaktionspartner zur präparativen Verwendung jedoch nicht geeignet.
   Wegen schnell erfolgender anodischer Passivierung läßt sich auch die Elektrolyse von Tetraäthylammoniumfluorid mit einer geeigneten Metallanode nicht zur Darstellung von Fluoriden verwenden. Die entstehenden Fluoride können nur qualitativ nachgewiesen werden.

2. Bei der Umsetzung von Metalljodiden mit Tetraäthylammoniumfluorid in Acetonitril entstehen lösungsmittelhaltige Fluoride. Durch längeres Erhitzen im Vakuum lassen sich die Difluoride ZnF_2, CdF_2, FeF_2, CoF_2, NiF_2 lösungsmittelfrei erhalten. Die Trifluoride des Vanadins und Chroms lassen sich nicht zu den lösungsmittelfreien Verbindungen abbauen.

3. Die Elektrolyse von Ammoniumjodid in flüssigem Ammoniak unter Verwendung einer Berylliumanode führt nicht zum einfachen Berylliumjodid, sondern zu einem sehr gut löslichen

ammonobasischen Salz, $BeJ_2 \cdot 5\ Be(NH_2)_2 \cdot 4\ NH_3$. Auch das analoge ammonobasische Perchlorat konnte isoliert werden: $Be(ClO_4)_2 \cdot 5\ Be(NH_2)_2 \cdot 2\ NH_3$.

4. Durch Arbeiten in absolut wasserfreiem Tetrahydrofuran kann das Polyjodid $EuJ_3 \cdot J_2 \cdot 4{,}6$ THF isoliert werden. Die Oxidationsstufe +3 des Europiums in dieser Verbindung wurde durch die magnetische Messung bestätigt. Die Darstellung der entsprechenden Gadoliniumverbindung, $GdJ_3 \cdot J_2 \cdot 5{,}8$ THF, zeigt, daß diese Polyjodide auch bei anderen Metallen der Seltenen Erden möglich sind.

3. EXPERIMENTELLER TEIL

3.1. Die Ausgangssubstanzen - Darstellung, Reinigung

3.1.1. Lösungsmittel

Es mußte besondere Sorgfalt darauf verwendet werden, nur absolut wasserfreie Lösungsmittel einzusetzen, da alle Präparate äußerst feuchtigkeitsempfindlich waren. Als Trockenmittel dienten Natrium und Phosphorpentoxid.

Ammoniak wurde aus der Bombe mittels einer Äthanol-Trockeneis-Mischung auf Natrium kondensiert und von dort in das eigentliche Reaktionsgefäß umdestilliert.

Acetonitril wurde so oft über P_2O_5 destilliert, bis die Lösung nahezu farblos blieb und danach zur Entfernung saurer Hydrolyseprodukte (bes. CH_3COOH) von scharf getrocknetem K_2CO_3 abdestilliert.

Tetrahydrofuran wurde durch Kochen über KOH vorgereinigt und dann über Natriumdraht so lange am Rückfluß erhitzt, bis sich nach Zugabe von Benzophenon das blaue Monoketyl bildete. Bei extremen Anforderungen wurde danach die Apparatur selbst als Vorlage benutzt und die erste Fraktion verworfen.

3.1.2. Metalle

Da Verunreinigungen (besonders Eisen und Eisenoxide) die Beständigkeit der Metall-Ammoniak-Lösungen stark herabsetzen, mußten die zu den Umsetzungen in flüssigem NH_3 verwendeten Metalle besonders rein sein. Europium, Gadolinium und Ytterbium standen in einer Reinheit von 99,7-99,9 % zur Verfügung. Dabei lag der Anteil an Nicht-Seltenerdmetallen unter o,1 %. Als Berylliumanode diente ein Stück Sinterberyllium der Firma Heräeus/Hanau. Die anderen Metalle (Mg, Al, Zn, Cd, Fe, Co, Ni) stammten von verschiedenen Firmen und waren mindestens 99,5 %ig.

3.1.3. Oxidationsmittel

Dimethylsulfoxid (Schuchardt GmbH, München) wurde zweimal im Ölvakuum bei ca. 40°C destilliert. Bei der zweiten Destillation diente die Apparatur selbst als Vorlage, wobei der Vorlauf durch einen Hahn von der Hauptfraktion isoliert wurde.

Pyridinoxid (Raschig GmbH, Ludwigshafen) wurde nach sorgfältiger Trocknung im Vakuum direkt eingesetzt.

Triäthylaminoxid wurde durch Oxidation von Triäthylamin mit Wasserstoffperoxid dargestellt[75] und aus der konzentrierten alkoholischen Lösung durch Äther ausgefällt. Die Lösung wurde stark gekühlt, schnell abgesaugt, und der extrem hygroskopische Niederschlag auf Tonscherben im Vakuumexsiccator getrocknet.

Trimethylaminoxid (Schuchardt GmbH) stand als Dihydrat zur Verfügung. Das reine Aminoxid entstand durch Vakuumsublimation bei ca. 100°C direkt in der Apparatur.

Tributylaminoxid wurde durch vorsichtige Oxidation von Tributylphosphin (Flucka AG, Buchs, Schweiz) mit getrocknetem Luftsauerstoff erhalten.

Triphenylphosphinoxid (Flucka AG) konnte nach Umkristallisieren in Benzol/Petroläther (1:1) eingesetzt werden.

3.1.4. Salze

Tetraäthylammoniumfluorid ist durch Umsetzung von Silberfluorid mit Tetraäthylammoniumbromid leicht zugänglich. Ag_2O oder Ag_2CO_3 (Merck AG, Darmstadt) wurden mit der berechneten Menge Flußsäure so lange gerührt, bis die Lösung neutral reagierte. Die filtrierte AgF-Lösung wurde mit der äquivalenten Menge $(C_2H_5)_4NBr$ (Schuchardt GmbH) versetzt und der Endpunkt durch Tüpfelanalyse bestimmt. Beim vorsichtigen Eindampfen der abgesaugten Lösung (Trockenschrank, 50-70°C) entstand eine sirupartige Masse, die in der Vakuum-Trockenpistole bei 70-80°C zu reinem, sehr hygroskopischem Tetraäthylammoniumfluorid entwässert werden konnte.

Kupferchlorid, $CuCl_2$, wurde durch Entwässern von $CuCl_2 \cdot 2\ H_2O$ im HCl-Strom bei ca. 150°C gewonnen und über H_2SO_4 und NaOH aufbewahrt.

Ammoniumjodid wurde käuflich bezogen (Merck AG) und im Trokkenschrank aufbewahrt.

Ammoniumperchlorat wurde durch Umsetzung von $(NH_4)_2CO_3$ p.a. mit $HClO_4$ dargestellt. In die Ammoniumcarbonatlösung wurde verdünnte Perchlorsäure bis zur neutralen Reaktion eingegeben, die Lösung erhitzt (Hydrolyse des Carbaminates) und das beim Abkühlen ausfallende feinkristalline Salz aus Wasser umkristallisiert.

3.2. Die Umsetzungen

Für die Darstellung der verschiedenen Präparate dienten zum Teil die gleichen Apparaturen, und es waren ähnliche Arbeitsvorgänge erforderlich. Aus diesem Grunde ist es zweckmäßig, deren grundsätzliche Beschreibung hier gemeinsam vorzunehmen. Die Einzelheiten dagegen sollen im Zusammenhang mit den jeweiligen Präparaten besprochen werden.

Die auf den Abbildungen der folgenden Seiten gezeigten Apparaturen 1 (Abb. 1) und 3 (Abb. 2) wurden ausschließlich beim Arbeiten mit flüssigem NH_3 verwendet. Gefäß 2 der Abbildung 1 und die Apparatur der Abbildung 3 dienten dagegen für Umsetzungen in Ammoniak, Acetonitril und Tetrahydrofuran.

Zu Abbildung 1

Mit flüssigem NH_3 als Reaktionsmedium diente diese Apparatur zur Darstellung der EuO- und YbO-Präparate nach der auf Seite 18 erwähnten 2.Methode sowie zur Darstellung der CuF_2- und EuJ_3-Präparate.

Das linke Gefäß 1 wird zur Trocknung und Reinigung des Ammoniaks sowie als Vorratsgefäß verwendet. Es ist mit dem eigentlichen Reaktionsgefäß 2 über ein T-Stück verbunden, an dessen drittem Schenkel ein Dreiweghahn angeschlossen ist.

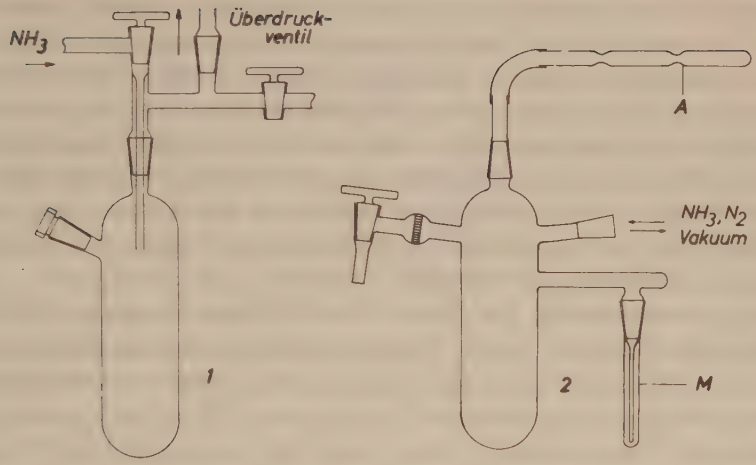

Abbildung 1

Dieser führt mit seinen beiden anderen Abzweigungen zur Stickstoffapparatur und zur Pumpe. Auf diese Weise ist es möglich, die verschiedenen Teile der Apparatur beliebig mit N_2 oder NH_3 zu füllen oder zu evakuieren. Falls erforderlich, kann ein zweiter N_2- oder Pumpenanschluß an den Absaughahn links am Gefäß 2 angesetzt werden.

Zu Beginn der Umsetzung wurde in das mit N_2 gespülte und evakuierte Gefäß 1 (rechter Hahn geschlossen) NH_3 einkondensiert; zweckmäßigerweise gleich so viel, daß es für den gesamten Versuch ausreichte. Während dieser Zeit wurde das Gefäß 2 im Vakuum mit fächelnder Flamme ausgeheizt und mehrmals mit gereinigtem N_2 gespült. Durch Öffnen der oberen Schliffe (Ampullenansatz oder NH_3-Eingang) und Blasen mit Stickstoff durch den linken Hahn konnten danach die Reaktionspartner eingegeben werden. Nach dem Verschließen wurde wieder mit Stickstoff gespült, evakuiert und die gesamte Apparatur durch Öffnen des rechten Hahnes am Gefäß 1 mit NH_3 gefüllt. Durch Kühlen des Gefäßes 2 mit einer Äthanol-Trockeneis-Mischung und

Erwärmen des Gefäßes 1 im Alkoholdampfbad ließ sich die erforderliche Menge NH_3 von 1 nach 2 umkondensieren. Gegebenenfalls konnte danach ein weiterer Reaktionspartner zugegeben werden. Nach beendeter Reaktion wurde die überstehende Lösung durch den linken Hahn abfiltriert und der ausgefallene Niederschlag mehrmals mit nachkondensiertem NH_3 gewaschen. Nach Abdampfen des im Gefäß verbliebenen NH_3 konnten die Präparate durch vorsichtiges Schütteln und Klopfen in Ampullen (A) und Markröhrchen (M) abgefüllt und unter Stickstoff abgeschmolzen werden.
Bei Umsetzungen in Acetonitril oder Tetrahydrofuran (EuJ_3-Präparate) konnte Gefäß 1 durch Schließen des rechten Hahnes aus dem System herausgeschaltet werden. Nach den analogen Vorbereitungen (Evakuieren, Ausheizen, N_2-Spülen) wurde das absolute Lösungsmittel durch einen der oberen Schliffe eingefüllt oder eindestilliert. Die weiteren Arbeitsvorgänge entsprechen denen, die für flüssiges Ammoniak beschrieben wurden.

Zu Abbildung 2

In Verbindung mit dem Gefäß 1 (Abb. 1) zur Reinigung des NH_3 diente diese Apparatur zur Durchführung von Elektrolysen in flüssigem Ammoniak und nach leichter Abänderung auch zur Darstellung der Peroxidpräparate. Die beiden Gefäße sind auf die gleiche Weise mit der Stickstoffapparatur, der Pumpe und miteinander verbunden, wie es für Abbildung 1 beschrieben wurde.

Bei den Peroxidversuchen muß der obere (mittlere) Stopfen am Gefäß 3 durch einen Schliff ersetzt werden, dem oben ein Hahn und unten ein Rohr angeschmolzen ist. Das untere Ende reicht bis zum Boden des Gefäßes. Von dem Hahn führt über ein dazwischen geschaltetes Manometer, bzw. Hg-Überdruckventil, und ein P_2O_5-Trockenrohr die Verbindung zur Sauerstoffbombe. Durch leichtes Öffnen des rechten Hahnes am Kopf der Apparatur und Anschluß an die Pumpe kann ein gleichmäßiges Durchperlen des Gases durch die Lösung erreicht werden. Die Elektroden werden durch ein Glasgestell in vorgegebener Lage gehalten, um

Kontakte während des Versuches zu vermeiden. Bei den Versuchen zur Darstellung von EuO_2 und YbO_2 sind die entsprechenden Schliffe durch Stopfen verschlossen.
Zu Beginn der Umsetzung wurde in das Gefäß 3 ein Magnetrührer und die zur Erzeugung der Leitfähigkeit erforderliche Menge Ammoniumsalz gegeben. Während in das evakuierte Gefäß 1 NH_3 einkondensierte, konnte die eigentliche Apparatur nach dem Aufsetzen des Kopfes im Vakuum ausgeheizt und mit N_2 gespült werden. Danach wurde durch Öffnen des rechten Hahnes am Gefäß 1 und Kühlen des Gefäßes 3 das Ammoniak (5o-1oo ml) von 1 nach 3 umkondensiert. Die Vorgänge und Beobachtungen bei der anschließenden Elektrolyse sind im allgemeinen Teil schon beschrieben worden.

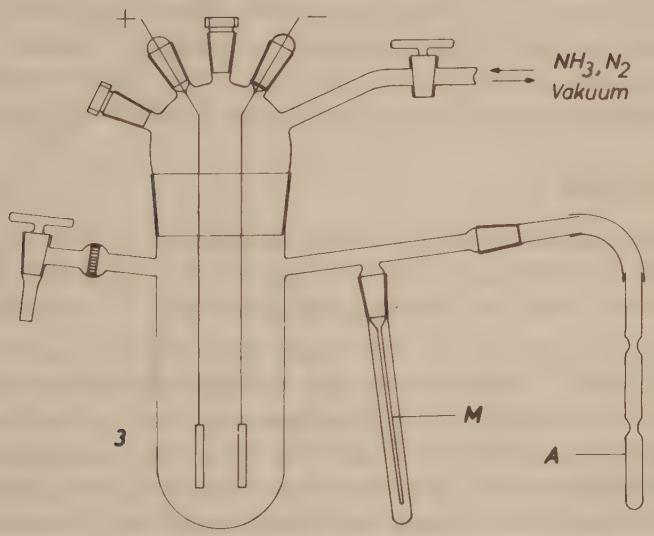

Abbildung 2

Spannungsquelle für die Elektrolysen war ein Gleichrichtergerät, das Spannungen von o - 4o Volt lieferte. Im allgemeinen wurde mit 2o V gearbeitet. Das ergab bei einer Elektrolytmenge von etwa 5oo mg NH_4J eine Anfangsstromstärke von ca. 2 A. Die dadurch eintretende beträchtliche Erwärmung der Lösung konnte durch Rühren und Kühlen unter Kontrolle gehalten werden. Trotzdem wurde zur Vermeidung von Siedeverzügen das Vakuum durch Stickstoffzugabe auf ca. 2oo mm Hg gesenkt.
Bei den Versuchen, die die Herstellung einer Salzlösung zum Ziel hatten (BeJ_2, $Be(ClO_4)_2$, MgJ_2, AlJ_3), wurde die Elektrolyse nach Beendigung der kathodischen Wasserstoffentwicklung und bei beginnender Einwanderung des blauen Kathodenbelages in die Lösung abgebrochen. Bei den Versuchen zur Darstellung von BeO_2 wurde weiter elektrolysiert. Dies führte aber nicht zur Bildung einer blauen Lösung, da während der Elektrolyse laufend Sauerstoff in die Lösung eingeleitet wurde.
Die weitere Behandlung der Lösungen, bzw. Niederschläge, ist im Zusammenhang mit den betreffenden Präparaten beschrieben.

Zu Abbildung 3

Diese Apparatur diente zur Darstellung der EuO- und YbO-Präparate in flüssigem Ammoniak nach der auf Seite 18 erwähnten 1.Methode sowie zur Fällung von Fluoriden in Acetonitril.

Das linke Gefäß 4 ist das eigentliche Reaktionsgefäß. Das rechte Gefäß 5 enthält bei den Versuchen zur Darstellung von EuO und YbO die Lösung des Oxidationsmittels. Bei den Fällungsreaktionen in CH_3CN wird in 5 die Lösung des Metalljodids hergestellt. Zur Apparatur gehört - beim Arbeiten mit flüssigem NH_3 - auch das Reinigungs- und Vorratsgefäß 1 mit dem schon beschriebenen Anschluß an die Stickstoffanlage und die Pumpe.
Zunächst wurde in Gefäß 4 ein Stückchen Metall (4oo-8oo mg) und in Gefäß 5 das Oxidationsmittel (meistens Trimethylaminoxid) gegeben. Der Schliff S wurde durch einen Ampullenansatz verschlossen (s. Gefäße 2 und 3). Während in 1 NH_3 einkondensierte, wurde die Apparatur ausgeheizt, dabei das Trimethylaminoxid-Dihydrat zum reinen Aminoxid umsublimiert und

das freiwerdende Wasser abgezogen. Nach mehrmaligem Spülen mit N_2 wurde ein Teil des Ammoniaks von 1 nach 4 und 5 umkondensiert. Die klare Lösung des Oxidationsmittels konnte dann durch vorsichtiges Neigen der Apparatur und Kühlen von 4 in kleinen Portionen nach links gezogen werden, wo währenddessen intensiv gerührt wurde. Nach Entfärbung der blauen Lösung wurde das überstehende NH_3 durch den linken Hahn abgesaugt, der Niederschlag durch nachkondensiertes NH_3 gewaschen und getrocknet. Durch vorsichtiges Schütteln und Klopfen konnten die Präparate in Ampullen und Markröhrchen abgefüllt werden.

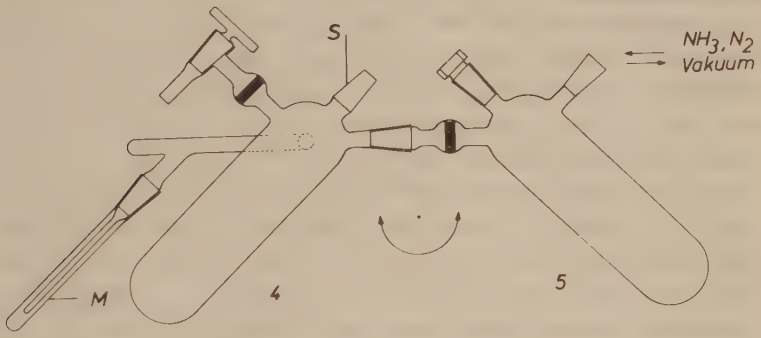

Abbildung 3

Bei den Fluoridfällungen in CH_3CN wurde Gefäß 1 durch Schliessen des rechten Hahnes aus dem System herausgeschaltet und in die ausgeheizte und gespülte Apparatur (Gefäß 5) eine abgewogene Menge Jod (für ca. 1o mMol Jodid), eine entsprechende Menge Metall (geringer Überschuß) und etwa 5o ml CH_3CN gegeben. Nach mehreren Stunden war die Umsetzung beendet und die Jodidlösung konnte nach gründlichem Absitzen nach links gezogen werden. Mittels eines bei S aufgesetzten Tropftrichters wurde danach die auf 6o-8o°C erwärmte Lösung tropfenweise mit der äquivalenten Menge Tetraäthylammoniumfluorid (in CH_3CN gelöst) versetzt. Der voluminöse Niederschlag wurde so oft mit Acetonitril gewaschen, bis in der seitlich abgesaugten Lösung kein Jodid mehr nachzuweisen war. Dabei wurde die Lösung

jedesmal bis zum Sieden erhitzt, da die Fluoride sich dann wesentlich besser absetzten. Der Rest des Lösungsmittels wurde im Vakuum abgezogen und die Präparate daraufhin direkt in der Apparatur im Paraffinbad oder nach dem Umfüllen in kleine Platinröhrchen in der Hochvakuumapparatur erhitzt.

3.3. Die Darstellung und die Analysen der Präparate

3.3.1. Versuche zur Darstellung von EuO und YbO

Zur Darstellung: Die Arbeitsweise bei der Oxidation der Metall-Ammoniak-Lösung mit Trimethylaminoxid ist im letzten Abschnitt ausführlich besprochen worden. Dieses Verfahren wurde mit Dimethylsulfoxid kaum verwendet, da anzunehmen war, daß bei der dabei im Überschuß vorliegenden Metalllösung die Nebenreaktionen an Gewicht gewinnen würden. Meistens wurde das Oxidationsmittel im Überschuß in das Gefäß 2 (Abb. 1) eindestilliert, das Ammoniak darauf kondensiert und dann das Metall als kleines Stückchen zugegeben. Die weitere Arbeitsweise entspricht der für Abbildung 1 angegebenen. Eigenschaften und Reaktionen der Präparate sind im allgemeinen Teil schon beschrieben worden.

3.3.1.1. Die Analysen

Bei den Versuchen, den Oxidationsgrad der Substanzen durch Umsetzung mit n/10-Jodlösung und Rücktitration des überschüssigen Jods zu ermitteln, wurde eine angesprengte Ampulle, die das Präparat enthielt, unter der Jodlösung geöffnet und nach dem Ausspülen und Trocknen zurückgewogen. Wie im allgemeinen Teil ausführlich dargelegt wurde, ist es bei den mit Dimethylsulfoxid dargestellten Präparaten jedoch nicht möglich, aus dem Jodverbrauch Rückschlüsse auf den Oxidationsgrad zu ziehen. Auf die Angabe von Einzelwerten wird daher hier verzichtet.

Der Gesamtmetallgehalt wurde über das Oxid SE_2O_3 bestimmt. Aus der HCl-sauren Lösung der Substanz wurde, gegebenenfalls nach Erhitzen mit einigen Tropfen HNO_3 zur Oxidation des Eu(II), mit NH_3 das Hydroxid gefällt, dieses abfiltriert, mit verdünnter NH_3/NH_4NO_3-Lösung gewaschen und ca. 15 Stunden bei 1000°C geglüht.

Das Ammoniak wurde nach Kjeldahl aus einem aliquoten Anteil oder einer gesonderten Probe mit Wasserdampf in vorgelegte n/10 HCl übergetrieben und der Säureüberschuß mit n/10 NaOH zurücktitriert.

Die Wasserstoffbestimmung wurde in Anlehnung an die Vorschriften zur Ermittlung des Stickstoffgehaltes organischer Substanzen nach DUMAS durchgeführt[76]. Als CO_2-Entwickler diente eine mit Überdruckventil versehene Thermosflasche, die mit fein gesiebtem und mehrere Stunden evakuiertem Trockeneis gefüllt war. Nur auf diese Weise gelang es, ein luftfreies Treibgas zu erhalten. Über ein Rückschlagventil (mit Hg gefüllter Blasenzähler, um zu vermeiden, daß H_2 durch das Überdruckventil entweicht) und das Reaktionsgefäß führte die Verbindung zum Azotometer. Als Sperrflüssigkeit diente 50 %-ige KOH. Das Reaktionsgefäß war ähnlich konstruiert wie Gefäß 2 der Abbildung 1 . Ein Schliff führte zum CO_2-Entwickler, ein anderer zum Azotometer, ein dritter gestattete das Eingeben der Substanz und der zur Zersetzung erforderlichen Säure.
Zur Korrektur des Druckes wurde die Formel

$$p_{korr} = p_{gem} - b - e$$

verwendet.
Dabei bedeuten b die Korrektur des Barometerstandes auf 0°C und e die Tension der Kalilauge. Als Näherungswerte wurden dafür eingesetzt: b = t/8 und e = t/5 (t = Temperatur in °C). Bei der Auswertung der Ergebnisse ist zu beachten, daß Eu(II) in Wasser beständig ist, Yb(II) dagegen nicht. Die gefundene Wasserstoffmenge ist also bei der Analyse von YbH_2 um 1/5 zu reduzieren, da gemäß der Reaktion

$$2\ YbH_2 + 6\ H^+ \longrightarrow 2\ Yb^{3+} + 5\ H_2$$

ein Fünftel des entwickelten H_2 nicht aus dem Hydrid stammt,

sondern auf Grund der Oxidation des Yb^{2+}-Ions entsteht.

Magnetische Messungen

Die magnetischen Messungen wurden mit einer Anlage durchgeführt, die nach der Zylindermethode von GOUY arbeitete[77]. Sie gestattete die Messung der magnetischen Suszeptibilität bei verschiedenen Feldstärken und im Temperaturbereich von $-190^{o}C$ bis $+180^{o}C$. Die scheinbaren Gewichtsänderungen im Magnetfeld und der Temperaturverlauf wurden kontinuierlich von einem Schreibgerät registriert. Nach Berücksichtigung der Röhrchenkorrektur wurden die Meßdaten mit folgender Gleichung ausgewertet:

$$\chi_g = \frac{2h}{m} \cdot \frac{1}{H'^2_{max}} \cdot \Delta w \quad \text{[El.stat.Einheiten]}$$

Dabei bedeuten
χ_g : Grammsuszeptibilität
h : Füllhöhe in cm
m : Substanzmenge in g
Δw : scheinbare Gewichtsänderung in mg
H'^2_{max} : H^2_{max}/g (g = Erdbeschleunigung, H = Feldstärke in Gauss)

Nach der Umrechnung von χ_g auf χ_{mol} wurden die entsprechenden diamagnetischen Korrekturwerte berücksichtigt[78].

Werte für die Europiumpräparate

(Wenn aliquote Anteile einer Lösung verwendet wurden, ist der entsprechende Wert als Bruch nach der Einwaage (EW) angegeben).

Präparat 1

Eu-Bestimmung:
EW: 267,7 mg Eu_2O_3 : 274,1 mg Eu : 88,4 %

Präparat 2

Eu-Bestimmung:
EW: 157,9 mg (4/5) Eu_2O_3 : 122,7 mg Eu : 84,o %
NH_3-Bestimmung:
EW: 157,9 mg (1/5) HCl-Vbr.: o,2 ml NH_3: 1,1 %

Präparat 3

Eu-Bestimmung:
EW: 208,4 mg (4/5) Eu_2O_3 : 167,4 mg Eu : 86,7 %
NH_3-Bestimmung:
EW: 208,4 mg (1/5) HCl-Vbr.: 0,2 ml NH_3: 0,8 %

Präparat 4

Eu-Bestimmung:
EW: 281,4 mg Eu_2O_3 : 297,8 mg Eu : 91,4 %

Präparat 5

Eu-Bestimmung:
EW: 137,5 mg Eu_2O_3 : 143,9 mg Eu : 90,4 %

Präparat 6 (Trimethylaminoxidpräparat)

Eu-Bestimmung
EW: 161,7 mg Eu_2O_3 : 167,0 mg Eu : 89,2 %
Oxidationsgradbest.:
EW: 161,7 mg J_2-Vbr.: 8,05 ml Eu^{2+} :122,3 mg
Eu^{2+}/Eu^{3+}: 84,8 %

Die Wasserstoffbestimmung eines hydridreichen Präparates ergab folgenden Wert:

Einwaage: 160,0 mg H_2' : 5,2 ml (gefunden)
p = 729 mm Hg H_2 : 4,52 ml (korrigiert und reduziert
t = 25°C EuH_2 : 9,7 % auf Normalbedingungen)

Wie im Abschnitt 2.2.1.4.2. (S. 21) gezeigt wurde, lassen sich aus dem Gesamteuropiumgehalt, den gefundenen Anteilen von Amid und Hydrid sowie den Intensitätsverhältnissen auf den Debyeogrammen Rückschlüsse auf den EuO-Anteil ziehen. Die folgende Aufstellung soll an einigen Beispielen zeigen, wie sich die verschiedenen Nebenprodukte auf den Metallgehalt auswirken. Alle Angaben bedeuten Gewichtsprozente.

1. Auf Grund des gefundenen Metallgehaltes denkbare Zusammensetzungen:

		85,o % EuO
		2,5 % Eu_2O_3
	8o % EuO	2,5 % $Eu(NH_2)_2$
85 % EuO	5 % $Eu(NH_2)_2$	2,5 % EuH_2
5 % $Eu(NH_2)_2$	5 % EuH_2	2,5 % $Eu(SCH_3)_2$
5 % EuH_2	5 % Eu_2O_3	2,5 % $Eu(OSCH_3)_2$
5 % Eu_2O_3	5 % $Eu(SCH_3)_2$	2,5 % $Eu(CH_2SOCH_3)_2$
9o,3 % Eu	88,8 % Eu	87,7 % Eu

2. Zusammensetzungen, denen die maximal gefundenen Werte für Amid (7,5 %) und Hydrid (9,7 %) entsprechen könnten, und deren Europiumgehalte in der Größenordnung der gefundenen Werte liegen:

	8o % EuO	7o % EuO
8o % EuO	5 % $Eu(NH_2)_2$	1o % $Eu(NH_2)_2$
1o % $Eu(NH_2)_2$	1o % EuH_2	1o % EuH_2
1o % EuH_2	5 % $Eu(CH_2SOCH_3)_2$	1o % Eu_2O_3
9o,5 % Eu	88,9 % Eu	9o,1 % Eu

3. Unwahrscheinliche Zusammensetzungen (die Europiumgehalte der meisten Präparate liegen deutlich höher):

7o % EuO	4o % EuO
5 % Eu_2O_3	1o % Eu_2O_3
5 % $Eu(NH_2)_2$	1o % $Eu(NH_2)_2$
5 % EuH_2	1o % EuH_2
5 % $Eu(SCH_3)_2$	1o % $Eu(SCH_3)_2$
5 % $Eu(OSCH_3)_2$	1o % $Eu(OSCH_3)_2$
5 % $Eu(CH_2\text{-}S(O)\text{-}CH_3)_2$	1o % $Eu(CH_2\text{-}S(O)\text{-}CH_3)_2$
85,o % Eu	79,5 % Eu

Werte für die Ytterbiumpräparate

Präparat 1

Yb:Bestimmung:		
EW: 12o,8 mg	Yb_2O_3 : 12o,6 mg	Yb : 87,9 %
NH_3-Bestimmung:		
EW: 118,9 mg	HCl-Vbr.: 1,o ml	NH_3: 1,4 %

Präparat 2

Yb-Bestimmung:		
EW: 197,6 mg	Yb_2O_3 : 173,7 mg	Yb : 77,2 %
H_2-Bestimmung:		
EW: 197,6 mg	p = 737 mm Hg	H_2': 4,o ml
	t = 27°C	H_2 : $3,4_9$ml
		YbH_2: 5,5 %

Präparat 3

Yb-Bestimmung:		
EW: 257,1 mg	Yb_2O_3 : 22o,6 mg	Yb : 75,4 %
H_2-Bestimmung:		
EW: 257,1 mg	p = 731 mm Hg	H_2': 2o,6 ml
	t = 24,5°C	H_2 : $17,9_8$ml
		YbH_2: 21,8 %
NH_3-Bestimmung:		
EW: 227,o mg	HCl-Vbr.: 3,6 ml	NH_3: 2,7 %

Präparat 4

Yb-Bestimmung:		
EW: 6o,8 mg	Yb_2O_3 : 58,4 mg	Yb : 84,4 %
H_2-Bestimmung:		
EW: 6o,8 mg	p = 745 mm Hg	H_2': 7,7 ml
	t = 26°C	H_2 : $6,8_1$ml
		YbH_2: 35,o %

Präparat 5 (Trimethylaminoxidpräparat)

Yb-Bestimmung:		
EW: 74,8 mg	Yb_2O_3 : 73,9 mg	Yb : 86,8 %
NH_3-Bestimmung:		
EW: 74,8 mg	HCl-Vbr.: o,5 ml	NH_3: 1,1 %

Präparat 6 (Trimethylaminoxidpräparate)

Yb-Bestimmung:		
EW: 226,8 mg	Yb_2O_3 : 23o,o mg	Yb : 89,1 %

Präparat Yb-N-O

Yb-Bestimmung:		
EW: 348,5 mg	Yb_2O_3 : 373,o mg	Yb : 94,o %
EW: 454,1 mg (2/5)	Yb_2O_3 : 194,6 mg	Yb : 94,1 %
NH_3-Bestimmung:		
EW: 454,1 mg	HCl-Vbr.: $8,4_5$ ml	NH_3: $3,1_7$ %
		(N : 2,6 %)
		YbN : 34,8 %
H_2-Bestimmung:		
EW: 348,5 mg	p = 736 mm Hg	H_2': 56,o ml
	t = 21,5°C	H_2 : $49,8_6$ ml
		YbH_2: 44,7 %

Magnetische Messung

Zur Ermittlung des Verhältnisses Yb(II)/Yb(III) genügte es, die Kurve bei Zimmertemperatur auszuwerten. Da Yb(II) nur einen geringen temperaturunabhängigen Paramagnetismus (TIP, ca. 14o · $1o^{-6}$ El.stat.Einheiten) besitzt, ist der Meßeffekt fast ausschließlich auf die paramagnetischen Yb^{3+}-Ionen des Nitrids und Oxids zuführen.
Zur Umrechnung von χ_g auf χ_{mol} wurde das Molekulargewicht des Ytterbiumnitrids (187,o5) eingesetzt, da dieses den größten Teil der dreiwertigen Ionen enthält. Der dadurch verursachte Fehler ist sehr gering, denn das Monoxid YbO hat fast das gleiche Molekulargewicht (189,o4) und das Äquivalentgewicht des Sesquioxids ist nur geringfügig höher (197,o4). Nach

diamagnetischer Korrektur ($25 \cdot 10^{-6}$ El.stat.Einheiten) ergibt sich

$$\chi_{mol} = 3915 \cdot 10^{-6} \text{ El.stat.Einheiten.}$$

Zur Berechnung des Anteiles an dreiwertigem Ytterbium nach der Mischungsregel wurde der Wert $\chi_{gramm} = 7250 \cdot 10^{-6}$ El.stat.Einheiten für ein Grammion Yb(III) zu Grunde gelegt [x)], und der TIP des zweiwertigen Ytterbiums mit $70 \cdot 10^{-6}$ El.stat. Einheiten berücksichtigt. Dann ergibt sich der Anteil an Yb(III) in der vorliegenden Mischung - bezogen auf den Gesamtmetallgehalt - zu 53 %.

3.3.2. Versuche zur Darstellung von EuO_2, YbO_2 und BeO_2

Die Darstellung der Präparate ist im Zusammenhang mit der Beschreibung der Abbildung 2 besprochen worden. Es bleibt zu ergänzen, daß das Ammoniak im Sauerstoffstrom abgedampft wurde, und daß bei zwei Versuchen zur Darstellung von BeO_2 der Rückstand direkt in der Apparatur auf seinen Peroxidgehalt geprüft wurde. Die in Ampullen abgefüllten Präparate wurden im Kühlschrank aufbewahrt.

3.3.2.1. Die Analysen

Zur Oxidationsgradbestimmung wurde eine Probe der Substanz in Kaliumjodidlösung gegeben, nach einigen Minuten leicht angesäuert und das entstandene Jod mit n/10 $Na_2S_2O_3$-Lösung titriert. Der Thiosulfatverbrauch wurde gemäß der Bruttogleichung

$$MeO_2 + J^- + 4\ H^+ \longrightarrow Me^{3+} + 1/2\ J_2 + 2\ H_2O$$

in Peroxid umgerechnet. Im allgemeinen Teil wurde schon darauf hingewiesen, daß die auf diese Weise erhaltenen Werte

---

x) $\chi_{mol\ (YbN)} = 7250 \cdot 10^{-6}$ El.stat.Einheiten[62)]

$\chi_{mol\ ("YbO_{1,5}")} = 7260 \cdot 10^{-6}$ El.stat.Einheiten[79)]

eine untere Grenze darstellen, da durch Spuren von Reduktionsmitteln ein zu niedriger Peroxidgehalt vorgetäuscht wird.
Das O:Me-Verhältnis ergibt sich, wenn man den Sauerstoff als Rest zu 1oo % annimmt.
Der Metall- und NH_3-Gehalt der Präparate wurde wie in 3.3.1.1. beschrieben bestimmt.

Werte für die Europiumpräparate

Präparat 1a

O_2^{2-}-Bestimmung:
EW: 159,9 mg $Na_2S_2O_3$-Vbr.: 4,3 ml EuO_2 : 5o,1 %
Eu-Bestimmung:
EW: 85,2 mg Eu_2O_3 : 79,7 mg Eu : 8o,8 %
NH_3-Bestimmung:
EW: 159,9 mg HCl-Vbr.: 2,9 ml NH_3: 3,1 %

Präparat 1b

O_2^{2-}-Bestimmung:
EW: 192,6 mg $Na_2S_2O_3$-Vbr.: 4,8_5ml EuO_2 : 46,9 %
Eu-Bestimmung:
EW: 1o5,6 mg Eu_2O_3 : 99,5 mg Eu : 81,4 %

Präparat 1c

O_2^{2-}-Bestimmung:
EW: 139,8 mg $Na_2S_2O_3$-Vbr.: 3,4 ml EuO_2 : 45,3 %

Präparat 2a

O_2^{2-}-Bestimmung:
EW: 196,9 mg $Na_2S_2O_3$-Vbr.: 4,9 ml EuO_2 : 46,4 %
Eu-Bestimmung:
EW: 92,4 mg Eu_2O_3 : 89,2 mg Eu : 83,4 %
NH_3-Bestimmung:
EW: 196,9 mg HCl-Vbr.: o,5 ml NH_3: o,4 %

Präparat 2b

O_2^{2-}-Bestimmung:
EW: 129,3 mg $Na_2S_2O_3$-Vbr.: 2,o_5 ml EuO_2 : 29,6 %

Präparat 2c

O_2^{2-}-Bestimmung:
EW: 234,o mg $Na_2S_2O_3$-Vbr.: 2,9 ml EuO_2 : 23,1 %
Eu-Bestimmung:
EW: 234,o mg Eu_2O_3 : 229,5 mg Eu : 84,7 %

Werte für die Ytterbiumpräparate

Präparat 1

O_2^{2-}-Bestimmung:
EW: 189,7 mg $Na_2S_2O_3$-Vbr.: 3,3 ml YbO_2 : 36,1 %
Yb-Bestimmung:
EW: 79,5 mg Yb_2O_3 : 76,1 mg Yb : 84,1 %

Präparat 2a

O_2^{2-}-Bestimmung:
EW: 581,8 mg $Na_2S_2O_3$-Vbr.: 13,6 ml YbO_2 : 48,6 %
Yb-Bestimmung:
EW: 8o,6 mg Yb_2O_3 : 76,4 mg Yb : 83,3 %
NH_3-Bestimmung:
EW: 581,8 mg HCl-Vbr.: 1o,9 ml NH_3: 3,2 %

Präparat 2b

O_2^{2-}-Bestimmung:
EW: 187,4 mg $Na_2S_2O_3$-Vbr.: 4,o ml YbO_2 : 44,3 %

Die Berylliumpräparate

Versuch 1 zeigte durch geringen Thiosulfatverbrauch an, daß Peroxid in Spuren entstanden war. Versuch 2 wurde für eine qualitative Prüfung mit $TiOSO_4$ verwendet.
Versuch 3 ergab bei der Analyse (Einwaage 383,o mg, etwa die Hälfte des Abdampfrückstandes) einen $Na_2S_2O_3$-Verbrauch von 2,3 ml, was $4,7_3$ mg BeO_2 entspricht. Nimmt man die Gesamtmenge mit ca. 9 mg an, so errechnet sich aus dem Gewichtsverlust der Elektrode (2o1,1 mg) unter Berücksichtigung der eingesetzten 3o5,8 mg NH_4J, die 9,7 mg Be zu BeJ_2 umsetzen, eine Ausbeute von etwa 1 %. Wie im allgemeinen Teil schon

erwähnt wurde, dürfte die tatsächliche Ausbeute etwas grösser sein.

3.3.3. Versuche zur Fällung von Fluoriden in flüssigem NH_3

Die Darstellung ist im allgemeinen Teil und im Zusammenhang mit den Abbildungen 1 und 2 schon ausführlich beschrieben worden. Es ist lediglich zu ergänzen, daß die Anoden aus verwobenem Mg-Band oder mit Platindraht zusammengebundenen Zn-Stäben bestanden, und daß zum Erhitzen der Präparate ein Paraffinbad verwendet wurde.

3.3.3.1. Die Analysen

Die CuF_2-Präparate wurden in verdünnter HNO_3 gelöst - bei dem nitridhaltigen Präparat 2 war der Zusatz einiger Tropfen konzentrierter Salpetersäure erforderlich - und die Lösung auf 100 ml aufgefüllt. Aliquote Teile davon (bei den folgenden Einzelwerten als Bruchteile der Einwaage angegeben) dienten zur Bestimmung der Komponenten. Das MgF_2-Präparat wurde vor der Metallbestimmung zweimal mit konzentrierter Schwefelsäure abgeraucht; die Fluorid- und NH_3-Bestimmung wurden mit gesonderten Einwaagen durchgeführt.
Kupfer wurde jodometrisch und Magnesium komplexometrisch bestimmt.
Bei der Fluoridbestimmung nach der PbFBr-Methode wurde das Fluorid als PbFBr gefällt, und das darin enthaltene Bromid argentometrisch nach VOLHARD bestimmt. Im einzelnen wurde nach der Vorschrift von EHRLICH verfahren[80]. Der Ammoniakwert wurde wie in 3.3.1.1. beschrieben nach Kjeldahl bestimmt.

Werte für die einzelnen Präparate

CuF_2 (1)

Cu-Bestimmung:
EW: 157,4 mg (1/4) $Na_2S_2O_3$-Vbr.: 3,1 ml Cu : 5o,1 %
F-Bestimmung:
EW: 157,4 mg (1/4) $AgNO_3$-Vbr. : 6,o ml F : 29,o %
NH_3-Bestimmung:
EW: 157,4 mg (1/4) HCl-Vbr. : $4,2_8$ml NH_3: 18,5 %

Bruttozusammensetzung: $CuF_{1,94}(NH_3)_{1,38}$

CuF_2 (2)

Cu-Bestimmung:
EW: 76,9 mg (1/2) $Na_2S_2O_3$-Vbr.: $4,4_5$ ml Cu : 73,5 %
F-Bestimmung:
EW: 76,9 mg (1/2) $AgNO_3$-Vbr. : 4,6 ml F : 22,7 %
NH_3-Bestimmung:
EW: 1o2,8 mg HCl-Vbr. : 1,8 ml NH_3: 3,o %
(N : 2,5 %)

MgF_2

Mg-Bestimmung:
EW: 64,3 mg Titr.III-Vbr.: 1o,3 ml Mg : 38,9 %
F-Bestimmung:
EW: 71,9 mg $AgNO_3$-Vbr. : 22,4 ml F : 59,2 %
NH_3-Bestimmung:
EW: 82,6 mg HCl-Vbr. : o,3 ml NH_3: o,6 %
(N : o,5 %)

Zusammensetzung Mg:F : $MgF_{1,95}$

3.3.4. Versuche zur Fällung von Fluoriden in CH_3CN

Die Darstellung der Präparate ist im Abschnitt 3.2. im Zusammenhang mit der Abbildung 3 beschrieben worden.

3.3.4.1. Die Analysen

Aliquote Teile einer HCl- oder HNO_3-sauren Lösung (bei den Einzelwerten als Bruchteile der Einwaage angegeben) dienten zur komplexometrischen Metalltitration und bei einigen Präparaten auch zur Fluoridbestimmung nach der PbFBr-Methode. Meistens jedoch wurde der Fluorwert durch Pyrohydrolyse nach WARF[81] ermittelt. Einzelheiten der Bestimmung sowie eine Abbildung der Apparatur finden sich auch in der erwähnten Arbeit von PAUSEWANG[69].
Bei den komplexometrischen Metallbestimmungen wurde im einzelnen nach den Vorschriften des Herstellers der Reagenzlösung verfahren[82].

Der Acetonitrilgehalt der Präparate wurde aus dem beim Erhitzen eingetretenen Gewichtsverlust der Platinröhrchen oder nach Addition der gefundenen Werte als Rest gegen 100 % errechnet.

Eine Zusammenstellung dieser Werte (vgl. Tabelle 16 , S. 62) bringen die Tabellen 22 und 23 . Dabei beziehen sich die CH_3CN-Werte auf eine Formeleinheit Fluorid.

Tabelle 22

Fluorid	Einwaage d. Ausgangsvbdg.	Gewicht nach Erhitzen	CH_3CN
ZnF_2	302,6 mg	291,8 mg	0,09
CdF_2	382,1 mg	349,1 mg	0,35
CoF_2	464,3 mg	421,2 mg	0,24
NiF_2	363,7 mg	295,2 mg	0,55
	360,8 mg	280,4 mg	0,68

Tabelle 23

Fluorid	% Metall	% Fluorid	CH_3CN
FeF_2	53,8	37,3	o,23
CoF_2	52,7	33,o	o,39
NiF_2	46,7	29,9	o,72

Werte für die in Tabelle 17 (S. 62) angeführten Präparate

(in der Apparatur im Vakuum auf ca. 15o°C erhitzt)

$ZnF_{1,96}$

Zn-Bestimmung:
EW: 37o,7 mg (1/1o) Titr.III-Vbr.: $3,4_6$ ml Zn : 61,o %
F-Bestimmung:
EW: 37o,7 mg (1/4) $AgNO_3$-Vbr. : 17,o ml F : 34,9 %

$CdF_{1,98}$

Cd-Bestimmung:
EW: 272,8 mg (1/5) Titr.III-Vbr.: $3,5_4$ ml Cd : 72,9 %
F-Bestimmung:
EW: 145,4 mg NaOH-Vbr. : $18,6_5$ ml F : 24,4 %

$CdF_{1,96}$

Cd-Bestimmung:
EW: 179,2 mg (1/5) Titr.III-Vbr.: $2,3_9$ ml Cd : 75,o %
F-Bestimmung:
EW: 179,2 mg (1/2) $AgNO_3$-Vbr. : 11,7 ml F : 24,8 %

$CoF_{2,oo}$

Co-Bestimmung:
EW: 246,3 mg (1/1o) Titr.III-Vbr.: $2,3_2$ ml Co : 55,5 %

Fortsetzung $CoF_{2,00}$:

F-Bestimmung:
EW: 17o,2 mg NaOH-Vbr. : 32,1 ml F : 35,8 %

$CoF_{1,98}$

Co-Bestimmung:
EW: 325,5 mg (1/1o) Titr.III-Vbr.: $3,3_0$ ml Co : 59,8 %
F-Bestimmung:
EW: 325,5 mg (1/4) $AgNO_3$-Vbr. : 16,3 ml F : 38,1 %

Werte für die in Tabelle 18 (S. 63) angeführten Präparate
(in der Hochvakuumapparatur auf 2oo-3oo°C erhitzt)

$ZnF_{1,98}$

Zn-Bestimmung:
EW: 156,2 mg (1/5) Titr.III-Vbr.: $3,o_2$ ml Zn : 63,2 %
F-Bestimmung:
EW: 122,o mg NaOH-Vbr. : 23,4 ml F : 36,4 %

$CdF_{1,98}$

Cd-Bestimmung:
EW: 14o,2 mg (1/2) Titr.III-Vbr.: $4,6_3$ ml Cd : 74,2 %
F-Bestimmung:
EW: 2o1,o mg NaOH-Vbr. : 26,3 ml F : 24,9 %

$FeF_{1,97}$

Fe-Bestimmung:
EW: 69,4 mg Titr.III-Vbr.: $7,3_4$ ml Fe : 59,1 %
F-Bestimmung:
EW: 86,3 mg NaOH-Vbr. : $17,9_5$ ml F : 39,5 %

$CoF_{2,00}$

Co-Bestimmung:
EW: 35,5 mg Titr.III-Vbr.: $3,6_6$ ml Co : 6o,8 %

Fortsetzung $CoF_{2,00}$:

F-Bestimmung:
EW: 14o,5 mg NaOH-Vbr. : 28,9 ml F : 39,1 %

$NiF_{1,96}$

Ni-Bestimmung:
EW: 1o5,5 mg (1/5) Titr.III-Vbr.: $2,1_8$ ml Ni : 6o,7 %
F-Bestimmung:
EW: 83,3 mg NaOH-Vbr. : 16,9 ml F : 38,5 %

Werte für die in Tabelle 19 (S. 63) angeführten Ni-Präparate

$NiF_{1,96}$

Die Analysenwerte dieses Präparates sind oben schon angeführt worden.

$NiF_{1,85}$

Ni-Bestimmung:
EW: 149,6 mg (1/4) Titr.III-Vbr.: $3,8_8$ ml Ni : 6o,9 %
F-Bestimmung:
EW: 126,1 mg NaOH-Vbr. : 24,2 ml F : 36,5 %

$NiF_{1,68}$

Ni-Bestimmung:
EW: 126,1 mg (1/5) Titr.III-Vbr.: $2,6_2$ ml Ni : 6o,9 %
F-Bestimmung:
EW: 1o7,8 mg NaOH-Vbr. : $18,7_5$ ml F : 33,o %

3.3.5. Versuche zur Darstellung von BeJ_2

Die Arbeitsweise bei der Darstellung ist den Erklärungen zu Abbildung 2 zu entnehmen. Nach Beendigung der kathodischen Wasserstoffentwicklung wurde der Strom abgeschaltet und die klare Lösung durch die seitliche Fritte von einigen Flocken Berylliumamid abfiltriert. Dazu diente ein Kölbchen nach Art einer Saugflasche. Über einen Schliff und ein Schlauchstück konnte dessen obere Öffnung mit dem Absaughahn verbunden werden. Nach Anschluß der Pumpe an den seitlichen Ansatz (der mit einem Hahn versehen war) wurde die Lösung in das Kölbchen gesaugt und das Ammoniak durch das Überdruckventil der Apparatur abgedampft. Die zurückbleibenden Präparate waren schmutzig weiß, gaben stark NH_3 ab und reagierten heftig mit Wasser. Während jedoch das Jodid glasig anfiel, bildete das Perchlorat feine Kristalle. Bei den Abbauversuchen wurde etwas von der Substanz in ein Ampullenrohr gefüllt und dieses dann im Vakuum erhitzt.

3.3.5.1. Die Analysen

Die Präparate lösten sich in verdünnter HCl leicht und vollständig auf. Aliquote Teile einer auf 2oo oder 25o ml aufgefüllten Lösung (bei den Analysenwerten als Bruchteile angegeben) dienten zur Bestimmung der Komponenten. Abgesehen von den Bestimmungen des Präparates 1 wurde auf Einwaagen verzichtet, da lediglich die stöchiometrischen Verhältnisse interessierten und bekannt war, welche Ionen vorliegen konnten. Im einzelnen wurde bei den Analysen wie folgt verfahren:

Beryllium wurde mit NH_3 als Hydroxid gefällt und nach dem Verglühen als Oxid ausgewogen.
Der NH_3-Wert ergab sich durch Wasserdampfdestillation in vorgelegte n/1o HCl und Rücktitration des Säureüberschusses mit n/1o NaOH.
Jodid wurde auf folgendem Wege über das Jodat bestimmt: Oxidation der acetatgepufferten Lösung (ca. 5 ml Eisessig und ca. 2o ml 2o %-ige CH_3COONa-Lösung) mit Bromwasser bis eine

leichte Gelbfärbung eintrat (Farbe des freien Broms). Nach 10 Minuten Reduktion des überschüssigen Broms mit Ameisensäure bis zur Entfärbung. Nach Zugabe von 5 %-iger Kaliumjodidlösung und weiteren 10 Minuten konnte das ausgeschiedene Jod mit n/10 $Na_2S_2O_3$-Lösung titriert werden. Gemäß der Gleichung

$$JO_3^- + 5\ J^- + 6\ H^+ \longrightarrow 3\ J_2 + 3\ H_2O$$

stellt der erhaltene Wert das sechsfache der ursprünglich vorhandenen Jodmenge dar.

Der Perchloratgehalt wurde als Nitronperchlorat ermittelt. Die Analysenlösung wurde mit NH_3 neutralisiert und mit H_2SO_4 schwach angesäuert. Als Fällungsmittel diente eine frisch filtrierte 10 %-ige Nitronacetatlösung in 5 %-iger Essigsäure. Der in der Siedehitze gefällte Niederschlag wurde nach dem Abkühlen einige Stunden im Eisbad stehen gelassen, durch eine G4-Fritte abgesaugt und zuerst mit dem eisgekühlten Filtrat, dann mit kalter gesättigter Nitronperchloratlösung gewaschen. Nach dem Trocknen bei 105°C wurde als Nitronperchlorat ausgewogen.

Werte für die Jodidpräparate

Präparat 1 (Einwaage 386,9 mg)

Be-Bestimmung:		
Anteil: 4/5	BeO : 87,6 mg	Be : 10,2 %
NH_3-Bestimmung:		
Anteil: 1/12,5	HCl-Vbr. : 4,8 ml	NH_3: 26,4 %
J-Bestimmung:		
Anteil: 1/12,5	$Na_2S_2O_3$-Vbr.: 6,7 ml	J : 45,75 %

Bruttozusammensetzung: $BeJ_{0,32}(NH_3)_{1,37}$

Präparat 2

Be-Bestimmung:		
Anteil: 2/5	BeO : 180,6 mg	Be (ges): 162,5 mg
NH_3-Bestimmung:		
Anteil: 1/10	HCl-Vbr. : 43,1 ml	NH_3(ges): 733,0 mg

Fortsetzung Präparat 2:

J-Bestimmung:
Anteil: 1/1o $Na_2S_2O_3$-Vbr.: 35,6 ml J (ges) : 753,3 mg

Bruttozusammensetzung: $BeJ_{o,33}(NH_3)_{2,38}$

Präparat 3 - 1oo°C

Be-Bestimmung:
Anteil: 4/5 BeO : 12o,o mg Be (ges): 54,o mg

NH_3-Bestimmung:
Anteil: 1/12,5 HCl-Vbr. : 8,7 ml NH_3(ges): 185,o mg

J-Bestimmung:
Anteil: 1/12,5 $Na_2S_2O_3$-Vbr.: $8,2_5$ ml J (ges) : 218,6 mg

Bruttozusammensetzung: $Be_{o,29}(NH_3)_{1,82}$

Präparat 4 - 21o°C

Be-Bestimmung:
Anteil: 4/5 BeO : 128,3 mg Be (ges): 57,7 mg

NH_3-Bestimmung:
Anteil: 1/12,5 HCl-Vbr. : $8,o_5$ ml NH_3(ges): 171,2 mg

J-Bestimmung:
Anteil: 1/12,5 $Na_2S_2O_3$-Vbr.: $8,9_5$ ml J (ges): 236,2 mg

Bruttozusammensetzung: $BeJ_{o,29}(NH_3)_{1,58}$

Werte für Berylliumperchlorat

Be-Bestimmung:
Anteil: 1/4 BeO : 54,3 mg Be (ges): 97,8 mg

NH_3-Bestimmung:
Anteil: 1/4 HCl-Vbr. : 43,1 ml NH_3(ges): 367,0 mg

ClO_4^--Bestimmung:
Anteil: 1/4 Nitronperchlorat: 307,4 mg ClO_4^-(ges): 370,0 mg

Bruttozusammensetzung: $Be(ClO_4)_{0,34}(NH_3)_{1,98}$

3.3.6. Versuche zur Darstellung von EuJ_3

Die Darstellung der Präparate ist den Ausführungen im allgemeinen Teil (S. 70) und der Beschreibung der Abbildung 1 zu entnehmen.

3.3.6.1. Die Analysen

Zur Bestimmung der Komponenten dienten aliquote Teile (bei den folgenden Einzelwerten als Bruchteile der Einwaage angegeben) einer leicht angesäuerten Lösung. Bei den THF-Präparaten mußte meistens einige Stunden bis zur vollständigen Lösung des primär ausgeschiedenen Jods gerührt werden.

Europium und Gadolinium wurden nach dem Verkochen des Jods als Hydroxide gefällt und nach dem Verglühen aus den Oxiden bestimmt.
Freies Jod konnte unmittelbar mit n/10 $Na_2S_2O_3$-Lösung titriert werden.
Der Jodidwert ergab sich aus dem Gesamtjodgehalt abzüglich des Anteiles an freiem Jod. Die Bestimmung über das Jodat ist im vorhergehenden Abschnitt beschrieben worden.
Der Gehalt an Lösungsmittel wurde aus der Differenz der gefundenen Werte gegen 100 % ermittelt. Im Falle des Ammoniaks

konnte er direkt nach Kjeldahl bestimmt werden.
Die magnetische Messung wurde auf die gleiche Weise durchgeführt und ausgewertet, wie es auf Seite 86 für Ytterbium beschrieben wurde. Zur Bestätigung des analytischen Ergebnisses, daß alles Europium in der Oxidationsstufe +3 vorliegt, genügte es, die Messung auf Zimmertemperatur zu beschränken.

Werte für die Europiumpräparate

$EuJ_{2,89} \cdot 5,6\ NH_3$

Eu-Bestimmung:
EW: 401,0 mg (3/4) Eu_2O_3 : 84,8 mg Eu : 24,4 %
NH_3-Bestimmung:
EW: 401,0 mg (1/4) HCl-Vbr. : $8,6_5$ ml NH_3: 15,2 %
J^o-Bestimmung:
EW: 293,1 mg (1/4) $Na_2S_2O_3$-Vbr.: 0,75 ml J^o : 13,0 %
J^o/J^--Bestimmung:
EW: 293,1 mg (1/5) $Na_2S_2O_3$-Vbr.: 16,3 ml J^o/J^-: 58,8 %
J^-: 45,8 %

Summenformel: $EuJ^-_{2,25} \cdot J^o_{0,64} \cdot 5,6\ NH_3$

$EuJ_{2,61} \cdot 2,0\ CH_3CN$

Eu-Bestimmung:
EW: 273,8 mg Eu_2O_3 : 85,1 mg Eu : 26,8 %
J^o-Bestimmung:
EW: 491,2 mg (1/2) $Na_2S_2O_3$-Vbr.: $1,4_5$ ml J^o : 7,5 %
J^o/J^--Bestimmung:
EW: 491,2 mg (1/5) $Na_2S_2O_3$-Vbr.: 27,15 ml J^o/J^-: 58,4 %
J^-: 50,9 %

CH_3CN (Rest): 14,8 %

Summenformel: $EuJ^-_{2,28} \cdot J^o_{0,33} \cdot 2,0\ CH_3CN$

$EuJ_{4,56} \cdot 4,7\ THF$

Eu-Bestimmung:
EW: 356,4 mg Eu_2O_3 : 58,5 mg Eu : 14,2 %

J^{o}-Bestimmung:
EW: 364,5 mg (1/4) $Na_2S_2O_3$-Vbr.: $1,4_5$ ml J^{o} : 2o,2 %
J^{o}/J^{-}-Bestimmung:
EW: 364,5 mg (1/4) $Na_2S_2O_3$-Vbr.: $23,2_5$ ml J^{o}/J^{-}: 54,o %
J^{-}: 33,8 %

THF (Rest): 31,8 %

Summenformel: $EuJ^{-}_{2,85} \cdot J^{o}_{1,71} \cdot 4,7$ THF

$EuJ_{4,99} \cdot 4,6$ THF

Eu-Bestimmung:
EW: 636,1 mg Eu_2O_3 : 1oo,3 mg Eu: 13,6 %
J^{o}-Bestimmung:
EW: 366,5 mg (1/2) $Na_2S_2O_3$-Vbr. : 3,3 ml J^{o} : 22,9 %
J^{o}/J^{-}-Bestimmung:
EW: 366,5 mg (1/4) $Na_2S_2O_3$-Vbr. : 24,6 ml J^{o}/J^{-}: 56,8 %
J^{-}: 33,9 %

THF (Rest): 29,6 %

Summenformel: $EuJ^{-}_{2,98} \cdot J^{o}_{2,01} \cdot 4,6$ THF

Werte für das Gadoliniumpräparat

Gd-Bestimmung:
EW: 1o9o,2 mg (2/5) Gd_2O_3 : 65,5 mg Gd : 13,o %
J^{o}-Bestimmung:
EW: 1o9o,2 mg (1/1o) $Na_2S_2O_3$-Vbr.: $1,8_3$ ml J^{o} : 21,3 %
J^{o}/J^{-}-Bestimmung:
EW: 1o9o,2 mg (1/1o) $Na_2S_2O_3$-Vbr.: $27,o_5$ ml J^{o}/J^{-}: 52,5 %
J^{-}: 31,2 %

THF (Rest): 34,5 %

Summenformel: $GdJ^{-}_{2,97} \cdot J^{o}_{2,o2} \cdot 5,8$ THF

Magnetische Messung des Präparates $EuJ_{4,99} \cdot 4,6$ THF

Gefundene Suszeptibilität: $\chi_g = 3,93_5 \cdot 10^{-6}$ El.stat.Einheiten

Eingesetztes Molekulargewicht: 1116,9

Diamagnetische Korrektur[78]: $521 \cdot 10^{-6}$ El.stat.Einheiten

Auswertung ergibt: $\chi_{mol} = 4915 \cdot 10^{-6}$ El.stat.Einheiten

$\mu_{eff} = 3,4_3$ BM

4. L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

1) J.C.Warf u. W.L.Korst, J.physic.Chem. 60, 1590 (1956)
2) E.J.Kirschke u. W.L.Jolly, Inorg.Chem.(Washington) 6, 855 (1967)
3) G.Winter, Dissertation, Tübingen, 1966
4) W.L.Jolly, Progr.Inorg.Chem. I, 235 (1959)
5) J.K.Thompson u. J.Kleinberg, J.Amer.chem.Soc. 73, 1243 (1951)
6) A.D.McElroy, J.Kleinberg u. A.W.Davidson, J.Amer.chem.Soc. 72, 5178 (1950)
7) H.A.Laitinen u. C.J.Nyman, J.Amer.chem.Soc. 70, 2241, 3002 (1948)
8) S.Makishima, J.Fac.Engng.(Tokyo Imp.Univ.) 21, No.3, 115 (1938)
9) W.L.Jolly, J.chem.Educat. 33, 512 (1956)
10) G.Jander, H.Spandau u. C.C.Addison, Chemie in nichtwässrigen ionisierenden Lösungsmitteln, Bd.I/1, J.Jander, Anorganische und allgemeine Chemie in flüssigem Ammoniak, Vieweg-Verlag, Braunschweig, 1966
11) W.Klemm u. H.Bommer, Z.anorg.allg.Chem. 231, 138 (1937)
12) D.S.Thompson, M.J.Stone u. J.S.Waugh, J.physic.Chem. 70, 934 (1966)
13) W.Ostertag, W.Rüdorff u. H.Suhr, Z.Naturforsch. 20, 599 (1965)
14) D.S.Thompson, D.W.Schaefer u. J.S.Waugh, Inorg.Chem.(Washington) 5, 325 (1966)
15) D.S.Thompson, E.E.Hazen u. J.S.Waugh, J.chem.Physics 44, 2954 (1966)
16) J.Brous,I.Fankuchen u.E.Banks, Acta crystallogr.(Copenhagen) 6, 67 (1953)
17) F.H.Ellinger, AECU-2593 (1953)
18) F.H.Ellinger u. W.H.Zachariasen, J.Amer.chem.Soc. 75, 5650 (1953)
19) G.Brauer,R.Müller u. M.H.Zapp, Z.anorg.allg.Chem. 280, 40 (1955)

20) J.C.Warf u. W.L.Korst, NSA-Rep. NP-6078 (1956)
21) J.C.Achard u. G.Tsoucaris, C.R. hebd. Séances Acad. Sci. 246, 285 (1958)
22) H.A.Eick, N.C.Baenziger u. L.Eyring, J.Amer.chem.Soc. 78, 5147 (1956)
23) J.C.Achard, C.R.hebd.Séances Acad.Sci. 245, 1064 (1957)
24) C.H.LaBlanchetais, C.R.hebd.Séances Acad.Sci. 254, 2785 (1962)
25) T.L.Felmlee u. L.Eyring, Fifth Rare Earth Research Conferenc Ames,Iowa, Book 3, p.13, Chemistry Session, C, (1965)
26) J.C.Achard, C.R.hebd.Séances Acad.Sci. 250, 3025 (1960)
27) B.T.Matthias, R.M.Bozorth u. J.H.van Vleck, Phys.Rev.Letters 7, 160 (1961)
28) N.G.Nereson, C.E.Olson u. G.P.Arnold, Physic.Rev. (2), 127, 2101 (1962)
29) F.J.Dillon, Physic.Rev. (2), 135, A 434 (1964)
30) R.C.Rau, Rare Earth Research II (1963), ed. by K.S.Vorres, p. 117, Gordon & Breach Science Publishers, New York-London, 1964
31) G.Garton u. D.Hukin, Rare Earth Research II (1963), ed. by K.S.Vorres, p. 3, Gordon & Breach Science Publishers, New York-London, 1964
32) J.L.Burnett u. B.B.Cunningham, Rare Earth Research III (1964 ed. by L.Eyring, p.585, Gordon & Breach Science Publishers, New York-London-Paris, 1965
33) G.Brauer u. N.Schultz, J.Less Common Metals 13, 213 (1967)
34) H.Bärnighausen, J.prakt.Chem. 34, 1 (1966)
35) H.Bärnighausen u. G.Brauer, Acta crystallogr.(Copenhagen) 15, 1059 (1962)
36) J.C.Achard u. L.Albert, C.R.hebd.Séances Acad.Sci. 262, C, 1066 (1966)
37) R.C.Rau, Acta crystallogr.(Copenhagen) 20, 716 (1966)
38) K.A.Gschneidner Jr. u. J.T.Waber, J.Less Common Metals 6, (5), 354 (1964)
39) V.Dufek, V.Brožek u. F.Petrů, Mh.Chem. 100, 1628 (1969)
40) G.Brauer, H.Bärnighausen u. N.Schultz, Z.anorg.allg.Chem. 356, 46 (1967)
41) T.L.Felmlee, Diss.Abstr. 27 B, 4291 (1967)

42) T.L.Pelmlee u. L.Eyring, Inorg.Chem.(Washington) 7, 660 (1968)
43) R.E.Dabby, J.Kenyon u. R.F.Mason, J.chem.Soc.(London) 4481 (1952)
44) W.E.Truce, D.P.Tate u. D.N.Burdge, J.Amer.chem.Soc. 82, 2872 (1960)
45) D.E.O'Connor u. W.I.Lyness, J.org.Chemistry 30, 1620 (1965)
46) Organic Chemistry, 2nd Ed., ed. by H.Gilman, Vol.I, p. 835, J.Wiley & Sons, New York, 1943
47) Chemistry of Carbon Compounds, ed. by E.H.Rodd, p. 345, Elsevier Publishing Company, London, 1951
48) H.A.Eick, J.Amer.chem.Soc. 80, 43 (1958)
49) I.Warshawsky, J.inorg.nucl.Chem. 25, 919 (1963)
50) F.E.Williams u. E.Gebauer-Fuelnegg, J.Amer.chem.Soc. 53, 352 (1931)
51) W.E.Truce u. J.J.Breiter, J.Amer.chem.Soc. 84, 1621 (1962)
52) R.C.Krug u. S.Tocker, J.org.Chemistry 20, 1 (1955)
53) G.Jander, K.Spandau u. C.C.Addison, Chemie in nichtwässrigen ionisierenden Lösungsmitteln, Bd. I / 2, H.Smith, Organic Reactions in Liquid Ammonia, Vieweg-Verlag, Braunschweig, 1963
54) E.J.Corey u. M.Chaykowsky, J.Amer.chem.Soc. 84, 866 (1962)
55) J.C.Warf u. W.L.Korst, Acta crystallogr.(Copenhagen) 9, 452 (1956)
56) W.L.Korst u. J.C.Warf, Inorg.Chem.(Washington) 5, 1719 (1966)
57) E.Zintl u. A.Harder, Z.Elektrochem. 41, 33 (1935)
58) W.H.Zachariasen, The Actinide Elements, McGrow-Hill, New York, 1954
59) H.A.Eick, N.C.Baenziger u. L.Eyring, J.Amer.chem.Soc. 78, 5987 (1956)
60) W.Klemm u. G.Winkelmann, Z.anorg.allg.Chem. 288, 87 (1956)
61) R.Juza u. C.Hadenfeldt, Naturwissenschaften 55, 229 (1968)
62) A.Didchenko u. F.P.Gortsema, J.Phys.Chem.Solids 24, 863 (1963)
63) Powder Diffraction File, ed. by J.V.Smith, 3-0865, 7-233, 7-234, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1967

64) H.M.Haendler, F.A.Johnson u. D.S.Crocket, J.Amer.chem.Soc. 80, 2662 (1958)

65) V.Gutman, Coordination Chemistry in Non-Aqueous Solutions, Springer-Verlag, Wien-New York, 1968

66) W.Biltz u. E.Rahlfs, Z.anorg.allg.Chem. 166, 351 (1927)

67) C.Billy u. H.M.Haendler, J.Amer.chem.Soc. 79, 1049 (1957)

68) R.Juza u. H.Hahn, Z.anorg.allg.Chem. 239, 283 (1938)

69) G.Pausewang, Dissertation, Tübingen, 1965

70) H.M.Haendler u. W.J.Bernard, J.Amer.chem.Soc. 73, 5218 (1951)

71) D.Babel, Habilitationsschrift, Tübingen, 1967

72) F.W.Bergstrom, J.Amer.chem.Soc. 50, 652, 657 (1928)

73) D.Brown, Halides of the Lanthanides and Actinides, J.Wiley & Sons, London-New York-Sydney, 1968

74) P.W.Selwood, J.Amer.chem.Soc. 55, 4869 (1933)

75) Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4. Auflage, Hrsg.E.Müller, Bd. XI / 2, S.192, Thieme-Verlag, Stuttgart, 1958

76) L.Gattermann u. H.Wieland, Die Praxis des organischen Chemikers, Hrsg. T.Wieland, 41. Auflage, S.45 ff, Verlag Gruyter & Co, Berlin, 1962

77) D.Babel u. D.Greifeneder, Chemie-Ing.-Techn. 39, 812 (1967)

78) P.W.Selwood, Magnetochemistry, 2nd Ed., Interscience Publishers Inc., New York-London, 1956

79) G.Hughes u. D.W.Pearce, J.Amer.chem.Soc. 55, 3277 (1933)

80) P.Ehrlich u. G.Pietzka, Z.analyt.Chem. 133, 84 (1951)

81) J.C.Warf, Analytic.Chem. 26, 342 (1954)

82) E.Merck AG, Komplexometrische Bestimmungsmethoden mit Titriplex, 3. Auflage, Darmstadt

L E B E N S L A U F

Am 11. März 1941 wurde ich, Martin Müller, in Markkleeberg / Leipzig als Sohn des Lehrers Ehrhard Müller und seiner Ehefrau Gertrud, geb. Klett, geboren.

Meine Schulbildung begann im Jahre 1947 mit dem Besuch der Grundschule am Landschulheim Hermann Lietz in Haubinda (Kreis Hildburghausen / Thüringen) und wurde von 1950 bis 1954 in Weimar fortgesetzt. Von 1954 bis 1956 besuchte ich zwei Jahre lang die dortige Oberschule und legte vier Jahre später im Frühjahr 1960 an der Urspringschule in Schelklingen (Kreis Ehingen / Donau) die Reifeprüfung ab.

Im Sommersemester 1960 begann ich mit dem Studium der Chemie an der Universität Tübingen, wo ich im November 1962 das Diplom-Vorexamen und im Mai 1965 das Diplom-Hauptexamen ablegte. Unter Anleitung von Herrn Professor Dr. Walter Rüdorff fertigte ich anschließend am Laboratorium für Anorganische und Analytische Chemie die Diplomarbeit an, und danach, in der Zeit von Juni 1966 bis Dezember 1969, die vorliegende Dissertation "Versuche zur Darstellung einiger Metalloxide und -halogenide aus nichtwässrigen Lösungsmitteln".

Seit November 1965 bin ich als Unterrichtsassistent tätig. Ab Juni 1966 wurde ich mit der Verwaltung einer Assistentenstelle betraut. Seit Juli 1968 bin ich mit Dorothea, geb. Köstler, verheiratet.

Meine akademische Ausbildung verdanke ich besonders den Herren Professoren Dres. E.Bayer, W.Bues, W.v.Engelhardt, M.Hanack, S.Haussühl, G.Kortüm, H.Krüger, H.Mauser, Eu.Müller, G.Opitz, W.Rüdorff, W.Schweizer.

Druck: Polyfoto Dr. Vogt KG
Stuttgart 1, Königstraße 51
Telefon 295681

Druck: Polyfoto Dr. Vogt KG
Stuttgart 1, Königstraße 51
Telefon 295681